ÜBER DIE PHOTOBROMIERUNG DES TOLUOLS

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT LEIPZIG

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

VORGELEGT VON

KURT ANDRICH
AUS LEIPZIG

LEIPZIG
JOHANN AMBROSIUS BARTH
1915

Angenommen von der III. Sektion auf Grund der Gutachten der Herren Le Blanc und Hantzsch.

Leipzig, den 12. März 1914.

Kirchner,
Prokanzellar.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

MEINEN ELTERN.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Leiter desselben, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geh. Hofrat Professor Dr. M. Le Blanc,

auf dessen Anregung hin und unter dessen Leitung diese Untersuchung unternommen wurde, für seine jederzeit gewährte Unterstützung und das Interesse, das er am Fortgang der Arbeit nahm, bestens zu danken.

Auch Herrn Professor Schaum verdanke ich manchen guten Rat.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546818_0069

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 9
Apparat 12
Materialien 16
Analysenverfahren 19
Lichtquellen und Lichtfilter 26
Funkenlicht 28
Absorptionsspektrum des Broms in verschiedenen Lösungsmitteln 33
Ausführung der Bromierungsversuche 39
Vorversuche 40
Einfluß von Konzentration und Temperatur 47
Versuche mit Zusätzen 48
Oxydierende Eigenschaften des entfärbten Gemisches 51
Sauerstoffaufnahme und Bromwasserstoffoxydation 51
Reaktionsgeschwindigkeit 53
Messung der Ausbeute in verschiedenen Spektralbezirken 55
Theoretische Betrachtungen 59
Zusammenfassung 62

Einleitung.[1])

Über die Bromierung des Toluols liegen schon viele Untersuchungen vor. Die Lichtempfindlichkeit dieser Reaktion wurde von Schramm[2]) entdeckt, der auch mit Zakrzewski ihre spektrale Empfindlichkeit zu bestimmen versuchte.[3]) Aus neuerer Zeit ist die Untersuchung von van der Laan[4]) zu erwähnen. Er fand, daß im Dunkeln bei niedriger Temperatur sich vorwiegend Bromtoluol bildet, daß aber mit steigender Temperatur die Benzylbromidausbeute ansteigt. Im Tageslicht erhielt er bei 25° nur Benzylbromid. Bei diesen Versuchen wurden 3 ccm Brom mit 50 ccm Toluol zur Reaktion gebracht. Die Menge Brom, die reagiert hatte, wurde durch Titration des entstandenen Bromwasserstoffs bestimmt; bei der Reaktion

$$C_7H_8 + Br_2 = C_7H_7Br + HBr$$

muß die Hälfte des verbrauchten Broms in Bromwasserstoff übergehen. Das Benzylbromid wurde durch Fällung mit Dimethylanilin als Dimethylphenylbenzylammoniumbromid bestimmt.

Daran schließt sich eine Untersuchung von Holleman und Polak[5]) über die Dunkelbromierung des Toluols bei verschiedener Temperatur. Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß die Kernbromierung durch Polybromwasserstoffsäuren, die Seitenkettenbromierung durch freies Brom verursacht sei. Interesse hat auch die Arbeit von Cohen, Dawson, Blockey und Woodmansey.[6]) Sie fanden, daß bei der Chlorierung und Bromierung von Toluol geringe Wassermengen die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen und die Benzylbromidausbeute herabsetzen. Sie erörtern ferner die Theorien, die zur Erklärung der Kern- und Seitenkettensubstitution

aufgestellt worden waren, und schließen sich der Meinung von Holleman und Polak an.

In diesem Zusammenhang sind noch Untersuchungen von Plotnikow[7]) über Lichtabsorption von Farbstoff- und Bromlösungen zu erwähnen. Er nimmt nach einer Aufnahme des Absorptionsspektrums von Brom in Benzol an, daß Brom im Sichtbaren zwei Absorptionsstreifen hat, und findet für Ultraviolett kontinuierliche Absorption. In einer weiteren Abhandlung[8]) folgen Rezepte von monochromatischen Lichtfiltern für die Quecksilberlampe und Versuche über die spektrale Verteilung der Empfindlichkeit bei der Bromaddition an Zimtsäure und an Benzol, wobei er findet, ohne aber Versuche mit ultraviolettem Licht anzustellen, daß die blauen Strahlen die stärkste Wirkung ausüben.

Sehr wichtig sind die Untersuchungen von Bruner und seinen Mitarbeitern. Zuerst sind die Arbeiten über die Dunkelbromierung von Toluol und Homologen in verschiedenen Lösungsmitteln[9]) zu erwähnen. Die Reaktion wurde in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Benzonitril, Essigsäure, Nitrobenzol an Toluol, Äthylbenzol, Propyl- und Butylbenzol untersucht. Eisessig und Nitrobenzol drücken die Seitenkettenproduktausbeute für Toluol, die bei 25° in CS_2 im Durchschnitt 85%, in CCl_4 56,6%, in Toluol allein 45,6%, in Benzol 35,5% beträgt, fast auf Null herab. Die Bestimmung der Seitenkettenausbeute geschah durch Kochen des Reaktionsgemisches mit überschüssigem alkoholischem Silbernitrat und Zurücktitrieren des Silbers nach Volhard. Die Genauigkeit betrug etwa $\pm$ 3%. Bei Propylbenzol geht das Brom in die Seitenkette, „die Reaktionsprodukte halten den Bromwasserstoff hartnäckig auf", so daß Ausbeutewerte für die Seitenkette bis zu 129% gefunden werden. Die Seitenkettensubstitution soll von molekularem Brom, die Kernsubstitution von Bromatomen oder Bromionen bewirkt werden.

Die Photobromierung des Toluols wurde durch Zusatz von Nitrobenzol, Amylalkohol, Essigäther, Eisessig sehr stark verzögert, die Benzylbromidausbeute sank in Nitrobenzollösung auf 70%. Ferner untersuchten Bruner und Czarnecki[10]) die Photokinetik der Bromsubstitution. Sie fanden, daß die Lichtreaktion durch Spuren von Sauerstoff außerordentlich stark gehemmt wird. Versuche, den Sauerstoff zu entfernen und dadurch reproduzierbare Resultate zu erhalten, waren erfolglos; dies gelang erst durch Zusatz geringer Mengen von Jod, wodurch nach

genannten Autoren der Sauerstoff zu Jodoxyden gebunden wird. Diese Auffassung wird durch die Tatsache gestützt, daß mit ein wenig Jod versetzte Gemische von Brom und Toluol nach vollständiger Entfärbung im Licht oxydierende Eigenschaften haben; es wird z. B. aus KJ-Lösung Jod freigemacht. Die Reaktion verläuft nach Jodzusatz monomolekular, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit durch das Jod herabgesetzt wird. Der Temperaturkoeffizient hat den Wert 1,82, ist also für photochemische Reaktionen außerordentlich hoch. Das Brom geht nur in die Seitenkette.

Versuche über die Bromierung in verschiedenen Lösungsmitteln ergaben wieder, daß Nitrobenzol die Reaktionsgeschwindigkeit stark herabsetzte; ebenso war die Geschwindigkeit bei der Bromierung der Nitrotoluole sehr gering. Ausbeutebestimmungen wurden hierbei nicht gemacht. Versuche mit farbigem Licht ergaben, daß bei vollständiger Absorption die Reaktionsgeschwindigkeit annähernd proportional der Energie jeder Wellenlänge war.

Daran schließt sich eine Untersuchung von Bruner und Łahocinski[11]) über die Nachwirkung bei der Photobromierung des Toluols an. Die Nachwirkung tritt nur bei Anwesenheit von Sauerstoff auf; sie kann durch Zusatz von Jod oder Bromwasserstoff vernichtet werden. Bei der Nachwirkung können erhebliche Mengen von Sauerstoff aufgenommen werden; dabei färbt sich das Reaktionsgemisch gelb. Das Brom geht in die Seitenkette. Die Analysen gaben hierbei allerdings in manchen Fällen Werte, die bis zu 20% zu niedrig waren. Die Autoren halten aber das Analysenverfahren für ungenau.

Über die Frage der spektralen Empfindlichkeit bei Bromreaktionen hat sich dann eine Polemik zwischen Bruner und Plotnikow[12]) entsponnen. Bruner findet durch Nachrechnung von Plotnikows Versuchen, daß kein Grund vorhanden ist, eine spezifische Wirkung der blauen Strahlen anzunehmen, weil Plotnikow nicht berücksichtigt hat, daß bei seinen Versuchen vom Grün 38%, vom Gelb nur 15% absorbiert worden ist. Außerdem hat Plotnikow eine eventuelle Hemmung durch Sauerstoff nicht in Betracht gezogen.

Bei der Einwirkung von Brom auf Benzolderivate muß man die Möglichkeit ins Auge fassen, daß außer der Kern- und Seitenkettensubstitution auch eine Addition von Br an den Benzolkern eintritt. Beim Toluol sind zwar solche Verbindungen noch nicht dargestellt worden, wohl aber kennt man ein Benzolhexabromid $C_6H_6Br_6$ und

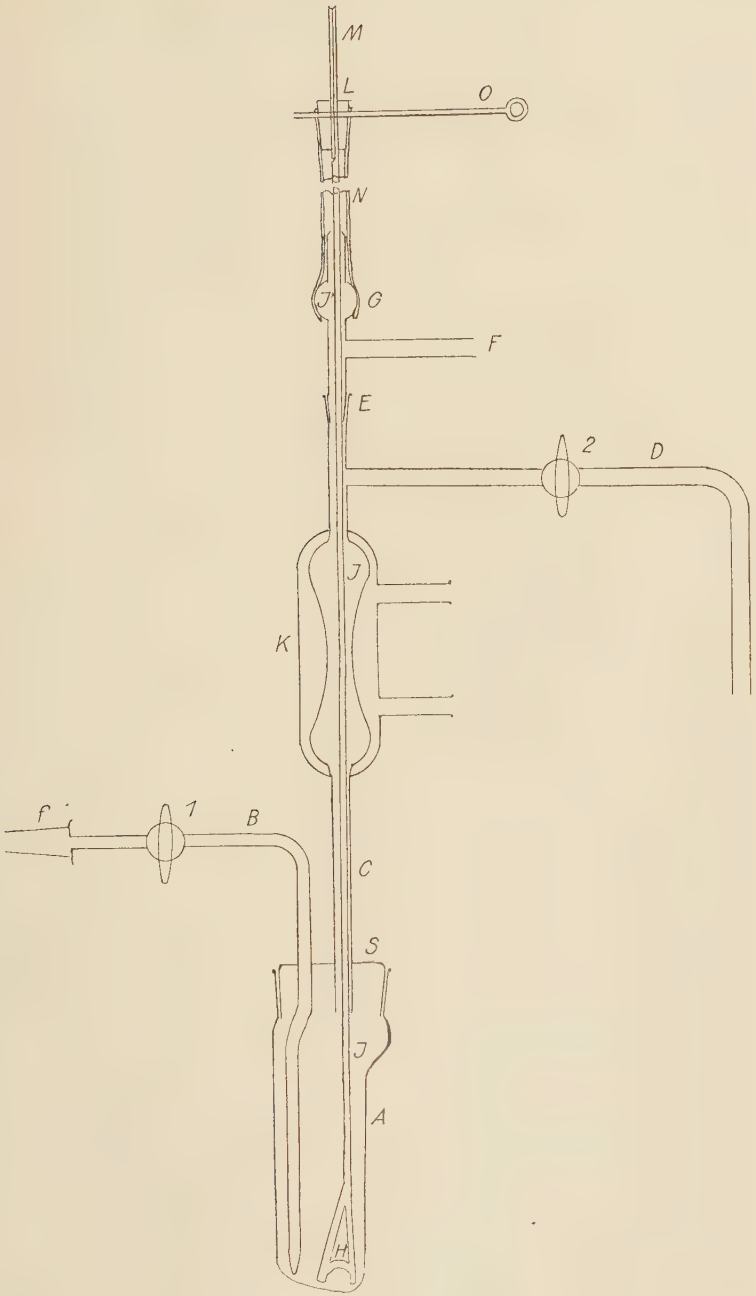
ein entsprechendes Benzolhexachlorid $C_6H_6Cl_6$.[13]) Die Bildung dieser Verbindungen aus Benzol und Halogen wird durch Licht begünstigt.

Eine Additionsverbindung von Chlorwasserstoff an Benzol will Kablukoff[14]) erhalten haben. Slator[15]) gelang der Nachweis eines derartigen Stoffes nicht.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, den Verlauf der Photobromierung von Toluol im Ultraviolett zu untersuchen, worüber noch nichts bekannt ist. Dazu war es nötig, das Absorptionsspektrum des Broms im Ultraviolett, eventuell in verschiedenen Lösungsmitteln, zu bestimmen, worüber nur dürftige und einander widersprechende Angaben vorliegen.[16]) Dann sollte aber in der Hauptsache festgestellt werden, ob die Benzylbromidausbeute in allen Spektralbezirken die gleiche bleibt, oder ob noch andere Produkte entstehen können, bzw. ob das Verhältnis der entstehenden Produkte sich ändert.

Apparat.

Die Gestalt des zu den Versuchen benutzten Apparates ist aus Fig. 1 zu erkennen. *A* war das Reaktionsgefäß, ein von Heraeus geliefertes Quarzglasgefäß von etwa 100 ccm Inhalt. Um allzu große Reflexionsverluste beim Eindringen des Lichts zu vermeiden, war es seitlich abgeflacht, so daß es eine ebene Vorderfläche von 7 cm Höhe und 2,5 cm Breite hatte. *S* war ein eingeschliffener Glasstopfen, *B* ein Gaseinleitungsrohr, das unten in einer feinen Spitze endete, *C* das Gasabzugsrohr, *K* ein kleiner Rückflußkühler. Durch *D* wurden die entweichenden Gase weiter geleitet. Der Zweig *F* des durch Schliff *E* drehbaren *T*-Stücks war für gewöhnlich durch Schlauch und Quetschhahn verschlossen; der andere Zweig war bei *G* zu einer kleinen Kugel erweitert und unmittelbar darüber etwas verengt. Der Rührer *H*, eine kleine aus Glasstäbchen gebildete Gabel, die unten mit einer halben Hohlkugel aus Glas verschmolzen war, wurde durch den langen, durch das ganze Abzugsrohr gehenden Glasstab *I* betätigt. Dieser war oben mit einem kurzen, am unteren Ende seitlich aufgeblasenen Kapillarrohr *M* verschmolzen. Um einen gasdichten Abschluß des Rührers zu erreichen, war über *M* ein Gummistopfen *L* geschoben, und *L* und *G* wurden durch einen 16 cm langen Gummischlauch *N* verbunden. Seitlich durch *L* und *N* war ein starker Draht *O* mit einer Öse ge-

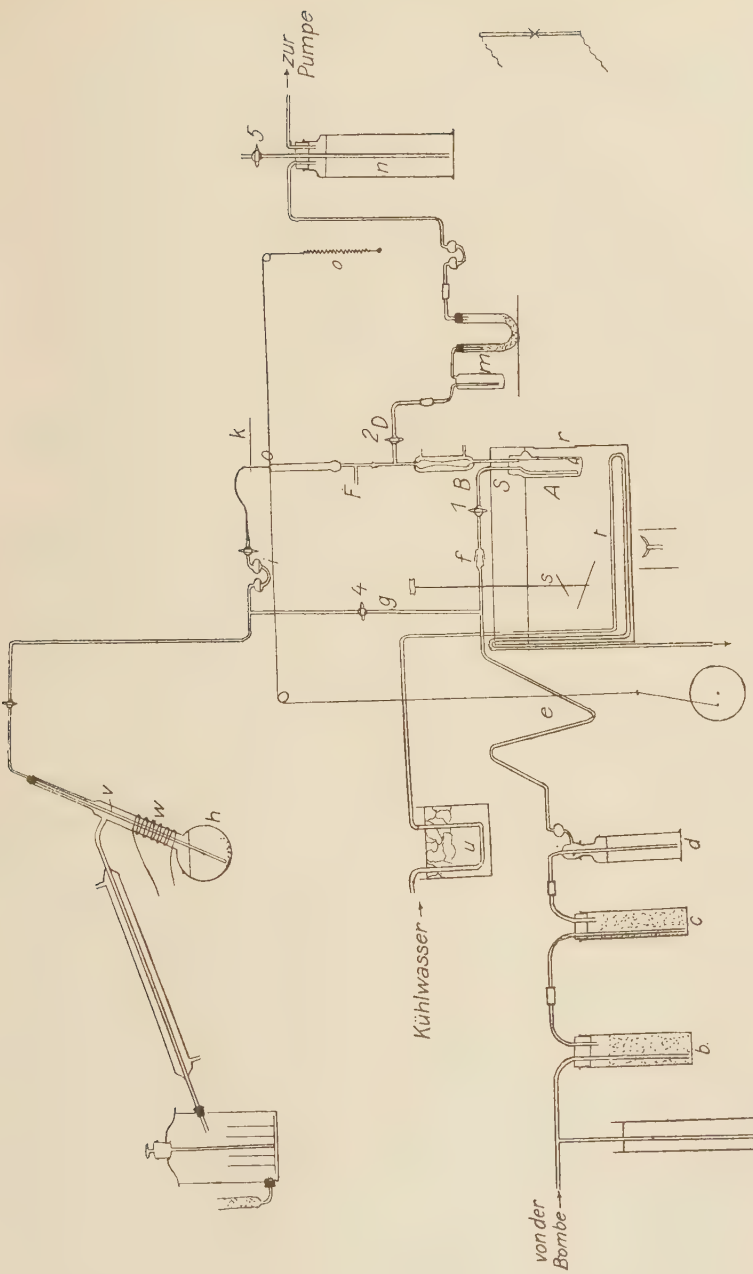


Figur 1.

bohrt. *O* wurde durch einen an der Öse eingehängten horizontalen, durch eine Feder *o* (s. Fig. 2) gespannten Bindfaden, dessen anderes Ende zu einer Kurbel führte, um etwa 45° um die Achse *M* hin- und zurückgedreht, dabei nahm der Gummistopfen den Rührer mit. Die Verengung oberhalb *G* verhinderte das Herabfallen etwa abgeriebener Gummiteilchen. Bei guter Justierung konnte dieser Rührer bis zu 8 Schwingungen pro Sekunde machen. Durch *M* konnte ein Gasstrom eingeleitet werden, der verhindern sollte, daß HBr bis in den Gummischlauch hinaufdiffundierte und dort absorbiert wurde.

Die Gesamtanordnung des Apparats zeigt Fig. 2. Das durch *A* und *B* nach *D* zu leitende Gas ging zunächst durch ein Sicherheitsventil *a*, dann durch Natronkalk *b*, geschmolzenes Chlorkalzium *c* und durch eine Waschflasche *d* mit konzentrierter Schwefelsäure. Mit P_2O_5 zu trocknen, war zwecklos, weil beim Herstellen des Reaktionsgemischs Feuchtigkeit nicht ganz ausgeschlossen werden konnte; außerdem entstand bei der Reaktion, wenn mit Sauerstoff gearbeitet wurde, als Nebenprodukt Wasser, wie später gezeigt wird. Die Schwefelsäureflasche war durch eine Glasfeder *e* mit dem Schliff *f* des Rohres *B* verbunden. Vor dem Schliff zweigte eine Leitung mit Hahn 4 ab, durch die ebenfalls Gas geleitet werden konnte. Hiervon ging ein Zweig nach dem später zu besprechenden Destillierapparat für das Toluol *h*, der andere trug einen Blasenzähler *i* mit H_2SO_4. Von letzterem ging das Gas durch einen dünnen Schlauch nach *M*. *k* war eine Führung für *M*. An *D* schloß sich der Absorptionsapparat für HBr an, auf den wir noch zurückkommen. Dann folgte ein Blasenzähler mit Wasser, ein durch Hahn 5 abstellbarer Druckregler *n* für Unterdruck und eine Wasserstrahlpumpe.

Der Apparat stand in einem etwa 10 l fassenden Thermostaten, einem viereckigen Kasten, dessen zwei Längswände aus Glas bestanden; das übrige war Eisen, mit weißer Ölfarbe angestrichen. An einer Stirnwand befand sich ein Fenster *r* aus Bergkristall, 4 cm breit und 6 cm hoch, durch welches das Licht eintrat; das Quarzgefäß *A* stand direkt dahinter. *s* war ein Rührer. Da die meisten Versuche bei 15°, also unter Zimmertemperatur, ausgeführt wurden, lag im Thermostaten noch eine Bleischlange *t*, durch die Leitungswasser, eventuell im Kühlgefäß *u* mit Eis vorgekühlt, floß. Der Thermostat wurde mit destilliertem Wasser gefüllt, das jede Woche erneuert wurde. Der Thermostatenrührer und der des Apparats (*H*) wurden durch einen kleinen 110-Volt-Motor betrieben.


zur Pumpe
S
n
o
m
k
2D
F
1B
S
A
r
f
s
t
4
g
e
l
v
w
h
u
Kühlwasser
d
c
b
a
von der Bombe

Figur 2.

Materialien.

1. Toluol. Bestes Toluol von Kahlbaum wurde einige Tage über Natriumdraht getrocknet, dann über Natrium durch eine Hempelkolonne mit Glasperlen fraktioniert. Es wurde im Intervall von etwa 0,3° aufgefangen und über Natrium aufbewahrt. Bei den ersten Versuchen wurde dieses Präparat direkt verwendet, später wurde es vor jedem Versuch im Apparat *h* (Fig. 2) nochmals über Natrium destilliert. *h* ist ein Fraktionierkolben mit direkt angeschmolzenem Kühler, der in einen Brühlschen Apparat mündet. Zwei der Auffanggläser waren in Kubikzentimeter geteilt; eins diente zur Aufnahme des Vorlaufs, zwei waren mit gekörntem $CaCl_2$ gefüllt. Nach außen war der Apparat durch ein $CaCl_2$-Rohr abgeschlossen. Während der Destillation wurde ein langsamer Gasstrom (Luft, Sauerstoff, Stickstoff, je nach den Versuchsbedingungen) durch das Rohr *v* eingeleitet. Dies war durch einen Gummistopfen eingesetzt; der Kolbenhals war aber so lang, daß sich in seinem oberen Teil niemals eine Spur Toluoldampf kondensierte, so daß eine Verunreinigung nicht zu befürchten war. Sobald das Toluol eingefüllt war, wurde es zuerst im Gasstrom ausgekocht; dabei diente die um den Kolbenhals gelegte Bleischlange *w*, durch die kaltes Wasser geleitet wurde, als Rückflußkühler.

2. Brom. Zu den ersten Versuchen wurde reinstes Brom von Kahlbaum direkt verwendet. Es enthielt aber wahrscheinlich etwas Chlor, außerdem noch organische Substanz, die beim Auflösen in Kalilauge als farbloses Öl zurückblieb. Für einige orientierende Versuche wurde dies Brom nach Destillation über KBr und P_2O_5 weiter benutzt. Das bei den Hauptversuchen verwendete Brom wurde aus KBr, $KBrO_3$ und H_2SO_4 dargestellt. Eine Prüfung des von Kahlbaum bezogenen Bromkaliums mit Chloroform und wenig Bromwasser ergab kein Jod. Das Salz wurde umkristallisiert, wobei zur siedenden Lösung dreimal etwas Bromwasser aus dem vorgereinigten Brom gegeben und jedesmal bis zur Farblosigkeit gekocht wurde, um doch noch etwa vorhandene Spuren von Jod zu entfernen. Dann wurde schnell abgekühlt und das Salz über Glaswolle abgesaugt. Die bei Zimmertemperatur noch 50% KBr enthaltene Mutterlauge wurde zur Darstellung von $KBrO_3$ benutzt. Nach Elbs (Darstellung elektrochemischer Präparate, S. 34) wurden 25 Teile KBr, 0,2 Teile $K_2Cr_2O_7$ in 100 Teilen

Wasser zwischen zwei Platindrahtnetzelektroden unter starker Rührung mit 20 Amp. 1 3/4 Tag lang elektrolysiert, wobei durch Wasserkühlung dafür gesorgt wurde, daß die Temperatur nicht über 35—40° stieg. Gelegentlich wurde mit etwas HBr schwach angesäuert und KBr-Mutterlauge, pro Stunde 8 g KBr, zugefügt. Die Ausbeute betrug 137 g umkristallisiertes $KBrO_3$.

Zur Darstellung des Broms wurde nach Stas (Oeuvres I, S. 591) verfahren. 200 g KBr (ein kleiner Überschuß), 55 g $KBrO_3$ wurden in einen großen Fraktionierkolben gebracht und 250 ccm H_2O zugefügt. Dazu kam in der Kälte ein Gemisch von 200 g konz. H_2SO_4 mit 400 ccm H_2O. Die Säure war mit etwas Br bis zur völligen Farblosigkeit zur Zerstörung organischer Verbindungen aufgekocht worden. Zum Verschluß des Kolbens diente ein etwas engeres Präparatenglas, das mit Asbestpapier eingesetzt war und tief in den Kolbenhals hineinreichte. Das Glas war mit Wasser gefüllt, so daß die Bromdämpfe, ehe sie den Verschluß erreichen konnten, sich kondensierten. An das Abzugsrohr des Kolbens war mit Asbestpapier ein Kühler gesetzt; das Rohr reichte in den Kühler noch weit hinein, so daß der Bromdampf so gut wie nicht mit dem Asbestpapier in Berührung kommen konnte. Der Kühler war durch einen Vorstoß mit einer eisgekühlten Vorlage verbunden. Der Kolben wurde vorsichtig auf dem Wasserbade erhitzt, bis das Gemisch sich dunkel färbte; dann destillierte unter lebhafter Reaktion fast alles Brom von selbst oder bei weiterem Erwärmen auf dem Wasserbade über, der Rest wurde durch Erhitzen auf dem Drahtnetz vertrieben. Das Destillat wurde dann über Nacht mit etwas KBr und $KBrO_3$ (zur Entfernung von Cl und Säure) stehen gelassen, mit Wasser gewaschen, mit geschmolzenem $CaBr_2$ getrocknet und in einem ganz aus Glas bestehenden Apparat über $CaBr_2$ destilliert. Dieses war durch Neutralisieren von $CaCO_3$ mit HBr, Aufkochen mit NH_3 (zur Ausfällung gewisser Verunreinigungen), Filtrieren, mehrmaliges Aufkochen mit Bromwasser und Eindampfen erhalten worden. Das Produkt wurde dann in einer Nickelschale auf dem Gebläse geschmolzen. Porzellanschalen waren nicht verwendbar, weil sie sprangen. Die Gefahr einer Verunreinigung des Broms durch $NiBr_2$ ist sehr gering, da dies nach Gmelin-Kraut (Handb. d. anorg. Chem. V, I, S. 90) erst bei Hellrotglut flüchtig ist, also beim Destillieren des Broms nicht mit übergeht. Die Stoffausbeute an Brom betrug bei einem Versuch 80%, bei einem anderen 90%. Es wurde nur die Mittelfraktion benutzt.

Die Methode von Bruner, das Brom durch Kristallisieren zu reinigen[17], scheint, wenigstens was die Entfernung von J anbetrifft, etwas bedenklich zu sein. Nach Philipp[18]) erhöht nämlich J den Schmelzpunkt des Br etwas. Danach bilden Br und J isomorphe Gemische, und eine Trennung durch Kristallisation ist nicht zu erreichen.

3. Tetrachlorkohlenstoff. Dieser wurde als Lösungsmittel bei den Absorptionsmessungen gebraucht. Reiner CCl_4 ließ das Licht bis 280 $\mu\mu$ bei 12 cm, bis 250 $\mu\mu$ bei 0,5 cm Schichtdicke durch. Käuflicher CCl_4 war bei weitem nicht so durchlässig. Als Hauptverunreinigung schien CS_2 in Frage zu kommen. Um diesen zu entfernen, wurden nach Schmitz-Dumont[19]) 500 g CCl_4 mit 5—10 ccm 40% KOH und 30 ccm Alkohol auf 60° erwärmt, $^1/_2$ Std. auf der Maschine geschüttelt und mit Wasser gewaschen. Nach fünfmaliger Wiederholung dieses Verfahrens wurde zur Entfernung des Alkohols gründlich mit Wasser gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und über Na durch eine Hempelkolonne destilliert. Bei der zweiten Destillation ging die ganze Menge konstant bei 75,6° (unkorrigiert) über.

4. Äthylazetat. Käufliches Äthylazetat wurde nach Gattermann[20]) gereinigt und durch eine Hempelkolonne fraktioniert; es wurde die Fraktion von 76,8—77,3° benutzt.

5. Benzylbromid. Dies Präparat sollte zur Ausarbeitung der Analysenmethode benutzt werden. Es wurde nach v. d. Laan[21]) aus Benzylalkohol und HBr hergestellt. Zur Bereitung von reinem Benzylalkohol wurden 100 g Benzaldehyd, frisch destilliert, mit 90 g KOH, 60 g H_2O 2 Tage stehen gelassen, mit H_2O aufgenommen, ausgeäthert, die Ätherschicht zur Entfernung von unverändertem Benzaldehyd mit Sulfitlauge behandelt, mit Pottasche getrocknet und destilliert. Siedepunkt korrigiert 203,5°.

Die 48%ige Bromwasserstoffsäure war von Kahlbaum; sie wurde mehrmals destilliert.

30 g Benzylalkohol und 215 g HBr wurden am Kühler auf dem Sandbad einige Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Der Alkohol löste sich zunächst klar in der Säure; aber nach kurzer Zeit fielen Öltropfen von Benzylbromid aus. Dies wurde mit viel H_2O gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und im Vakuum destilliert. Sd.$_{14}$ 78—78,5°, 37 g Ausbeute, daneben noch 13 g weniger reines Produkt.

6. Benzolhexachlorid. Dies Präparat wurde benutzt, um das Verhalten von Halogen-Additionsverbindungen und ihre Trennung von anderen Stoffen, namentlich Benzylbromid, zu studieren. Ein Brom-Toluol-Derivat ließ sich nicht, Benzolhexabromid nur in minimaler Ausbeute erhalten. In zwei Waschflaschen mit 100 ccm 1%igem NaOH und 25 ccm Benzol wurde unter Belichten mit einer Kohlenbogenlampe ein kräftiger Chlorstrom bis zur Sättigung eingeleitet. Das Chlor wurde anfangs unter starker Erwärmung stürmisch absorbiert. Nach einigem Stehen wurde die ausgeschiedene Kristallmasse von der Mutterlauge abgesaugt, auf Ton abgepreßt und mit Wasserdampf destilliert. Zuerst gingen ölige Verunreinigungen über, dann sehr langsam das α-Benzolhexachlorid, während das β-Isomere zurückblieb. Das Destillat wurde mehrmals aus 90% Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt unkorrigiert 155,5°.

7. Bromtoluol. Ein Gemisch von o- und p-Bromtoluol wurde dargestellt aus 20 g Toluol, 30 g Brom, 0,2 g Eisendraht. Das gewaschene Reaktionsprodukt wurde mit Dampf destilliert und zweimal fraktioniert. Von 182,5—184° (korrigiert) gingen 13 g über. 0,3419 g brauchten 21,12 ccm 0,1054-n Silbernitrat (Verfahren s. S. 21). Berechnet 46,76% Br, gefunden 46,81%.

8. Hexan. Käufliches Hexan aus Petroleum wurde nach Ley[22]) mehrere Stunden mit dem halben Volum Nitriergemisch (8 Vol. H_2SO_4, 7 Vol. konz. HNO_3, $d = 1{,}41$), dann noch dreimal mit rauchender H_2SO_4 geschüttelt, mit Wasser gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und über Na durch eine Hempelkolonne zweimal destilliert. Benutzt wurde die Fraktion von 71,3—77,3°. Obgleich das Präparat also chemisch nicht ganz einheitlich war, genügte es doch für unsere Zwecke vollkommen, da als Verunreinigung nur homologe Paraffinkohlenwasserstoffe in Frage kamen. Es war für alle noch photographisch wirksamen ultravioletten Strahlen der Quarzquecksilberlampe vollständig durchlässig.

Analysenverfahren.

Von vornherein war bei der Bromierung des Toluols mit folgenden Reaktionen zu rechnen: 1. Bildung von Benzylbromid, 2. Bildung von Bromtoluol, 3. Bromaddition, 4. Bromwasserstoffaddition. Reaktion 3 ist nur in kleinem Grade zu erwarten, wenn man bedenkt, wie schwer es ist, Additionsprodukte von Br an Benzol zu erhalten. Zur Prüfung von 4 wurden einige Versuche angestellt;

zunächst mit HCl. Benzol und Toluol wurden mit HCl gesättigt und stehen gelassen. Es erfolgte keine sichtbare Reaktion. Ferner wurden 30 ccm Toluol im Quarzgefäß unter ständigem Durchleiten von HCl in unmittelbarer Nähe mit einer Uviollampe 9 Stunden lang bestrahlt, dann gründlich mit H_2O gewaschen und mit alkoh. Natron am Rückflußkühler gekocht. Die Titration mit Ag nach dem Ansäuern ergab 3,5 mg Cl. Eine erhebliche Addition von Halogenwasserstoff schien danach wenig wahrscheinlich zu sein.

Zur Bestimmung der einzelnen Produkte wurden folgende Daten verwandt: 1. Das Gewicht des Broms. 2. Die direkte Bestimmung des Benzylbromids nach Schulze[23]) durch Kochen mit überschüssigem alkoholischen $AgNO_3$ und Zurücktitrieren des überschüssigen Ag nach Volhard. 3. Das Bromtoluol sollte sich aus der Differenz von substituiertem Br (bei normalem Verlauf der Reaktion die Hälfte der eingewogenen Menge) und Benzylbromid unter Berücksichtigung des addierten Broms ergeben. 4. Nach der Bestimmung des Benzylbromids sollte das addierte Brom direkt bestimmt werden durch Kochen mit alkoholischem Natron. Der addierte Bromwasserstoff sollte durch Berechnung aus dem bei der Reaktion entstehenden Bromwasserstoff gefunden werden.

1. Wägung des Broms. Das Brom wurde in kleinen Kugeln, hergestellt aus einem mit Bichromat-Schwefelsäure sorgfältig gereinigten Glasrohr, abgewogen. Diese hatten eine etwa 6 cm lange Kapillare. Um die beim Aufblasen eingedrungene Feuchtigkeit zu entfernen, wurden sie einige Zeit im Trockenschrank auf 300° erhitzt und im Vakuumexsikkator erkalten gelassen; dies Verfahren wurde einige Male wiederholt. Die Füllung geschah so, daß auf die Bromvorratsflasche ein durchbohrtes Uhrglas gelegt wurde; darauf wurde die Kugel derart gelegt, daß die Kapillare durch das Loch in das Brom eintauchte. Dann wurde, um einen Teil der Luft zu vertreiben, ein erhitzter Hohlzylinder aus Messing über die Kugel gebracht. Nach genügender Füllung wurden die Kapillaren an einer kleinen Gebläseflamme abgeschmolzen.

2. Bestimmung von Benzylbromid. Eine gewogene Menge Benzylbromid wurde in einem Kolben mit etwa 10—20 ccm Alkohol versetzt, ein Überschuß von einer wäßrigen $^1/_{10}$-n. Silbernitratlösung zugefügt, auf dem Wasserbad 1—2 Stunden länger, als bis zur vollständigen Klärung nötig war (ca. 4 Stunden), gekocht. Dann wurde nach Verdünnen mit Wasser das überschüssige Ag nach Volhard zurücktitriert. In einigen Fällen wurde auch das gefällte AgBr

abfiltriert, mit Alkohol und Wasser gewaschen, in 1 g KCN gelöst und das Ag elektrolytisch bestimmt.

Ein durch direktes Bromieren von Toluol bei Bogenlicht hergestelltes Präparat von Benzylbromid ergab nach diesem Verfahren um 20% zu niedrige Werte für den Prozentgehalt von Brom. Es enthielt danach Bromtoluol, das auch durch Siedepunkt und Geruch nachgewiesen werden konnte, nachdem das Benzylbromid aus dem Präparat durch Dimethylanilin entfernt worden war. Das aus Benzylalkohol dargestellte Benzylbromid war rein.

1. 0,3523 g brauchten 21,26 ccm 0,1036-n. $AgNO_3$.
2. 0,3543 „ „ 21,50 „ „ „

Berechnet 46,76% Br, gefunden bei 1. 46,55%, bei 2. 46,80%.

3. Bestimmung von Benzolhexachlorid. Gewogene Mengen des Präparates wurden mit einer Lösung von 0,5—1 g Na in 10 ccm Alkohol am Rückflußkühler einige Zeit auf dem Wasserbade gekocht. Das nach der Gleichung

$$C_6H_6Cl_6 + 3\,NaOC_2H_5 = C_6H_3Cl_3 + 3\,NaCl + 3\,C_2H_5OH$$

abgespaltene Chlor wurde nach Volhard titriert.[13])

1. 0,2042 g brauchten 22,14 ccm 0,1054-n. $AgNO_3$.
2. 0,1980 „ „ 21,44 „ „ „
3. 0,2004 „ „ 21,76 „ „ „

Berechnet 73,18% Cl, gefunden bei 1. 72,93%, bei 2. 72,81%, bei 3. 73,21%.

4. Bestimmung von Bromtoluol. Obgleich der Wert für das Bromtoluol indirekt erhalten werden sollte, schien es doch wünschenswert, eine direkte Methode zur Bestimmung des Bromtoluols zu haben. Die Cariussche und Pringsheimsche Methode (durch Verbrennung mit Natriumsuperoxyd) kamen nicht in Frage, weil das Bromtoluol bei den Versuchen in Toluol gelöst erhalten wurde. Einige Aussicht gewährte die Methode von Stepanoff.[24]) Durch Erhitzen mit absolutem Äthylalkohol und Eintragen von Natrium soll das Halogen aus organischen Verbindungen abgespalten werden. Versuche mit p-Dibrombenzol zeigten, daß dieses Verfahren um ca. 5% zu niedrige Werte gab. Wir nahmen, um die Einwirkung durch Anwendung höherer Temperatur heftiger zu machen, anstatt Äthylalkohol über Pottasche getrockneten und destillierten Amylalkohol und erhielten sofort tadellose Werte.

Es ist nur nötig, daß Apparat und Alkohol vollkommen trocken sind. Man verfährt wie folgt: Man erhitzt in einem Jenenser Kolben von etwa 200 ccm Inhalt soviel von der Substanz, als etwa 0,07 g Cl entspricht, mit 15 ccm Amylalkohol auf dem Drahtnetz am geraden Rückflußkühler zum gelinden Sieden. Inzwischen schneidet man 2 g Na in pfefferkorngroße Stücke und wirft durch den Kühler erst $^1/_3$ des Natriums, dann sofort den Rest ein. Wenn die stürmische Reaktion vorbei ist und sich das Na nicht mehr löst, gibt man noch etwas Alkohol zu. Meist fällt weißes Na-Amylat aus. Dann läßt man etwas abkühlen, verdünnt mit dem doppelten Volumen Wasser und destilliert den Amylalkohol, wenn man ihn wiedergewinnen will, mit einem Fraktionieraufsatz vorsichtig ab. Der Alkohol geht mit etwa dem gleichen Volumen Wasser über. Dann säuert man mit HNO_3 an und titriert das Halogen nach Volhard.

0,2091 g p-Dibrombenzol brauchten 18,31 ccm 0,1036-n. Ag
0,2051 „ „ „ 17,92 „ „ „

Berechnet 67,77 % Br, gefunden 67,56 und 67,41 % Br.

0,1026 g Benzolhexachlorid brauchten 20,56 ccm 0,1026-n. Ag.

Berechnet 73,18 % Cl, gefunden 73,19 %. (Siehe ferner die Analyse von Bromtoluol, S. 19.)

Selbst das schwer nach Carius zersetzbare Dibromanthrazen wird, wenn auch langsam, vollständig reduziert.

0,3305 g brauchten 20,29 ccm Ag. Berechnet 47,60 % Br, gefunden 47,37 %.

Um vollständig aufzuschließen, wurde hier $7^1/_2$ Stunden gekocht, was sonst im allgemeinen unnötig ist. Bei der Analyse konnte Toluol zugesetzt werden; die Resultate wurden aber nicht mehr so genau.

0,2087 g Dibrombenzol + 2 ccm Toluol brauchten 18,20 ccm Ag. Gefunden 67,25 %.

0,2012 g Dibrombenzol + 10 ccm Toluol brauchten 17,45 ccm Ag. Gefunden 66,89 %.

5. Trennung von Benzylbromid und Benzolhexachlorid. Es wurde in einem Kolben Benzylbromid und Benzolhexachlorid abgewogen, 20 ccm Toluol und 20 ccm Alkohol zugefügt. Dann wurde überschüssiges Ag zugesetzt und das Benzylbromid bestimmt wie auf S. 20. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt

das Toluol nach dem Absetzen im Scheidetrichter abgehoben und das suspendierte AgBr, das sonst bei der weiteren Behandlung störte, entweder abfiltriert oder durch Ausschütteln mit Thiosulfatlösung entfernt. Scheidetrichter und Filter wurden mit Alkohol ausgespült.

$C_6H_6Cl_6$		Bz	
geg.	gef.	geg.	gef.
0,2027	0,2045	0,2794	0,2783
0,2064	0,2000	0,4066	0,4085
0,1952	0,1916	0,3388	0,3378

Bz bedeutet Benzylbromid. Diese Versuche zeigen, daß sich das Benzylbromid auch bei Gegenwart von Benzolhexachlorid genau titrieren läßt und daß die Additionsverbindung mit etwas geringerer Genauigkeit bestimmt werden kann.

Eine scharfe Trennung von Bromtoluol und Benzolhexachlorid ist, wenigstens bei geringeren Mengen, nicht zu erreichen. 0,1 g Bromtoluol, 15 ccm Toluol, 2 ccm Wasser und Alkohol bis zur Klärung wurden mit alkoholischem Na 6 Stunden gekocht. 0,07 ccm Ag verbraucht. Danach wird das Bromtoluol durch das alkoholische Na schon etwas angegriffen. Wir kamen aber nie in die Lage, diese Trennung ausführen zu müssen.

6. Trennung von Benzylbromid und Bromtoluol. Es wurde erst das Benzylbromid wie gewöhnlich bestimmt, dann mit Wasser verdünnt. Damit das trübe Gemisch sich rasch klärte, wurde es kräftig geschüttelt. Das AgBr ging dabei in die Toluolschicht und riß alle im Wasser suspendierten Toluoltropfen mit. Nach gründlichem Auswaschen wurde das überschüssige Silber titriert. Die Toluolschicht wurde, um das AgBr zu entfernen, mit einer Lösung von Natriumthiosulfat durchgeschüttelt. Nach dem Auswaschen wurde das Toluol im Scheidetrichter mit Pottasche getrocknet, in einen Kolben gegossen und der Scheidetrichter mit 15 ccm Amylalkohol nachgespült. Diese Lösung wurde dann mit Na behandelt. Die Werte für das Bromtoluol fielen zu niedrig aus. In folgender Tabelle bedeutet Bz Benzylbromid, Bt Bromtoluol.

Bz		Bt	
geg.	gef.	geg.	gef.
0,3291	0,3291	0,0533	0,0310
—	—	0,0269	0,0261
0,2819	0,2803	0,0590	0,0555

(Fortsetzung.)

Bz		Bt	
geg.	gef.	geg.	gef.
—	—	0,0250	0,0251
0,2488	0,2491	0,0254	0,0203
0,1841	0,1828	0,1764	0,1202
0,1711	0,1714	0,1458	0,1242
0,1811	0,1808	0,0248	0,0238
—	—	0,1705	0,1238

Diese Versuche zeigen, daß die Methode bei kleinen Mengen Bromtoluol für unsere Zwecke genau genug ist; andererseits geben sie ein Bild der Genauigkeit der von Bruner unterschätzten Schulzeschen Methode.

7. Bestimmung von Bromwasserstoff. Nach der Reaktion befindet sich im Gefäß *A* eine Lösung der Reaktionsprodukte in Toluol. Diese ist außerdem gesättigt mit HBr, der sich auch im Gasraum des Quarzgefäßes befindet. Ein Teil davon wird durch den Kühler in das Abzugsrohr gelangen und von dem Gasstrom aus der Nebenleitung mitgeführt werden. Die quantitative Bestimmung des HBr bereitete sehr erhebliche Schwierigkeiten, weil sich diese stark verdünnten Anteile nur schwer auffangen ließen. Nachdem zahlreiche Versuche, den HBr in einem gewogenen Kaliapparat, einem 10-Kugelrohr mit Wasser oder Kalilauge oder in gewogenen Natronkalkröhren festzuhalten, fehlgeschlagen waren, wurden endlich gute Ergebnisse erhalten, wenn der HBr in feinkörnigem Natronkalk aufgefangen, dieser in HNO_3 aufgelöst und das Halogen nach Volhard titriert wurde. Zunächst wurden Blindversuche mit HBr angestellt, der durch Belichten von Toluol mit einer gewogenen Menge Br nach der Reaktion

$$C_7H_8 + Br_2 = C_7H_7Br + HBr$$

erhalten wurde. Später wurde HCl aus KCl und H_2SO_4 erzeugt. In das Quarzgefäß wurde eine gewogene Menge reines KCl gebracht und das Rohr *B* mit konz. H_2SO_4 gefüllt. Nach Öffnung des Hahnes 1 lief die Säure auf das KCl, und HCl entwickelte sich. Zur Absorption des Halogenwasserstoffs diente der Apparat *m* (Fig. 2). An das Abzugsrohr *D* schloß sich eine kleine, aus einem Stück geblasene Waschflasche an, verbunden durch Druckschlauch, worin Glas an Glas stieß. Das Ausgangsrohr der Waschflasche war nach unten gebogen und führte durch einen Gummistopfen in ein kleines

U-Rohr mit ca. 5 g chlorfreiem Natronkalk in hirsekorngroßen Stücken. Hinter dem U-Rohr kam ein Blasenzähler. Durch den Absorptionsapparat und durch *M* wurde ein langsamer Luftstrom gesaugt. Dann wurde die Säure aus dem Rohr *B* herausgelassen und auch durch dieses Luft geleitet. Nach einigen Stunden wurde, um den noch im Apparat befindlichen Halogenwasserstoff zu absorbieren, Hahn 1 und 4 geschlossen, der Apparat vorsichtig etwas ausgepumpt, dann Hahn 2 geschlossen und nun durch *F* 10—20 ccm einer 2-n. Lösung von Natriumazetat eingesaugt, die bis nach *A* herablief. Zum Schluß wurde, um *D* auszuspülen, bei offenem Hahn 2 durch *F* reines Wasser eingesaugt; dies lief durch *D* in die kleine Waschflasche. Dann wurde der Absorptionsapparat abgenommen, der Natronkalk mit HNO_3 ($d = 1{,}2$) behandelt, der Bromierungsapparat kräftig durchgeschüttelt, der Apparat und die Waschflasche ausgespült und schließlich in den vereinigten Lösungen das Cl nach Volhard titriert.

1. Abgewogen 0,1522 g KCl, zur Titration verbraucht: 19,80 ccm 0,0971-n. Ag. Gefunden 0,1521 g KCl.

2. Abgewogen 0,1522 g KCl. Gefunden 0,1516 g KCl.

3. Es wurde sofort nach der Entwicklung des HCl Natriumazetat eingesaugt, 5 Minuten stehen gelassen, geschüttelt und nach 5 Minuten ausgewaschen. Als Vorlage diente hier ein 8-Kugelrohr mit Wasser anstatt des Natronkalkrohrs. Gewogen 0,1510 g KCl, gefunden 0,1489 g.

4. Ebenso, als Vorlage Natronkalkrohr, gewogen 0,1475 g KCl, gefunden 0,1480 g.

5. Ebenso. Gegeben 0,1527 g KCl, gefunden 0,1528 g.

Durch die Versuche 4 und 5 ist bewiesen, daß auch der in *A* zurückbleibende Halogenwasserstoff quantitativ bestimmt werden kann.

8. Trennung von Benzylbromid und Bromwasserstoff. Nach vollendeter Reaktion wurde, wie eben beschrieben, Natriumazetat eingesaugt. Die Verwendung von Natriumazetat war dadurch bedingt, daß die verdünnte Bromwasserstoffsäure, die durch Einsaugen von reinem Wasser entstanden wäre, das Benzylbromid beim Schütteln teilweise verseift hätte. Alkalien hätten dies natürlich auch getan. Durch das Natriumazetat wurde die Bromwasserstoffsäure durch Essigsäure ersetzt, deren Unschädlichkeit durch

einige Versuche nachgewiesen wurde. Zuerst war versucht worden, den HBr aus der Toluollösung, ähnlich wie es v. d. Laan getan hatte, durch einen Luftstrom zu entfernen, aber ohne Erfolg.

Nach dem Einbringen des Natriumazetats wurde der Apparat kräftig durchgeschüttelt und sein Inhalt in einen kleinen Scheidetrichter gegossen. Dann wurde das Einleitungsrohr *B* und der Kühler durch Einspritzen von Wasser bei *F* ausgespült, so daß das Wasser nach *A* lief, und der Apparat nochmals kräftig geschüttelt. Mit dem Waschwasser wurde der Inhalt des Scheidetrichters ausgewaschen. Zu dem aus dem Trichter abgelaufenen Wasser wurde etwas Toluol gesetzt, um beim Trennen mitgerissene Tröpfchen der Toluollösung aufzunehmen. Dies Toluol wurde nochmals abgehoben und mit der Benzylbromidlösung vereinigt. Das Toluol wurde in einen Kolben gegossen und Trichter, Apparat und Kühler zweimal mit Alkohol ausgespült. In der wässerigen Lösung wurde HBr nach Volhard titriert, in der Toluollösung das Benzylbromid bestimmt. Um das Verfahren zu prüfen, wurden einige blinde Versuche angestellt. Im Gefäß wurde Benzylbromid abgewogen, mit Toluol verdünnt, Natriumazetatlösung und 20 ccm ca. 0,1-n. HBr zugegeben. Dann wurde kräftig durchgeschüttelt und verfahren, wie eben beschrieben.

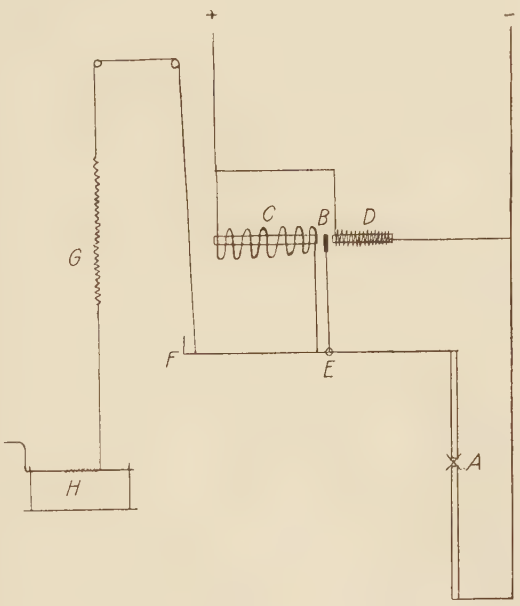
HBr		Bz	
geg. (in ccm Ag)	gef.	geg.	gef.
27,43	27,63	0,3950	0,3961
27,43	27,56	0,3700	0,3659
27,43	27,50	0,3571	0,3576
—	—	0,2505	0,2489

Bei Versuch 2 war nicht lange genug gekocht worden; der scharfe Geruch des Benzylbromids war beim Titrieren noch bemerkbar. Bei Versuch 4 wurde das AgBr in KCN gelöst, 0,1570 g Ag durch Elektrolyse gefunden.

Lichtquellen und Lichtfilter.

Die Aufgabe, in allen Spektralbezirken Licht zu erhalten, brachte es mit sich, daß sehr verschiedenartige Lichtquellen benutzt werden mußten. Bei einigen Vorversuchen gebrauchten wir eine Kohlenfadenglühlampe, später, um auch im Ultraviolett Licht zu haben, den Lichtbogen zwischen Eisenstäben. In eine gewöhnliche selbst-

regulierende Differentialbogenlampe wurden Eisenstäbe von 18 und 14 mm Durchmesser eingesetzt. Diese Lampe hatte den Vorteil, bei gelegentlichem Abschmelzen der Elektroden nicht wie Lampen mit Handregulierung zu verlöschen. Wenn die Lampenspannung sich in den Grenzen von 36—40 Volt hielt, brannte sie stundenlang ganz ruhig. Später wurde erkannt, daß durch geringe Änderungen der Spannung die Lichtstärke außerordentlich beeinflußt wird; daher mußte bei genaueren Versuchen die Spannung ganz konstant gehalten werden. Dazu wurde die in Fig. 3 skizzierte Vorrichtung angewandt. *C* ist die Haupt-, *D* die Nebenschlußspule der Reguliervorrichtung. Das zum Nachschieben der Elektroden dienende Uhrwerk ist der Deutlichkeit halber weggelassen. Mit dem Hebel *FB*, der sich um *E* dreht, ist die eine Elektrode der Lampe verbunden. *F* kann durch die Winde *H* mit Hilfe der Feder *G* verschieden stark in die Höhe gezogen werden. Je stärker *G* gespannt ist, desto mehr werden die Elektroden zusammengeschoben, und die Spannung sinkt. Umgekehrt steigt die Spannung an der Lampe bei geringerer Spannung der Feder *G*. Hierdurch war eine Regulierung bis auf $^1/_4$ Volt möglich. Will man die Lampe mit weniger Amp. brennen, so sind bei *F* Gewichte aufzulegen, weil sonst die Hauptstromspule die Elektroden nicht genügend auseinanderzieht. Durch verschiedene Belastung bei *F* konnten Stromstärken von 5—20 Amp. verwandt werden. Ein weiterer Vorteil war, daß die Reguliervorrichtung in beliebigem Abstand von der Lampe, in der Nähe der Meßinstrumente aufgestellt werden konnte.



Figur 3.

Zur Erzeugung des Kupferbogens, der bei einigen Versuchen gebraucht wurde, wurde dieselbe Lampe mit Kupferelektroden

von 18 mm (Anode) und 14 mm (Kathode) Durchmesser versehen; am besten brannte der Bogen bei 15 Amp. und 35 Volt.

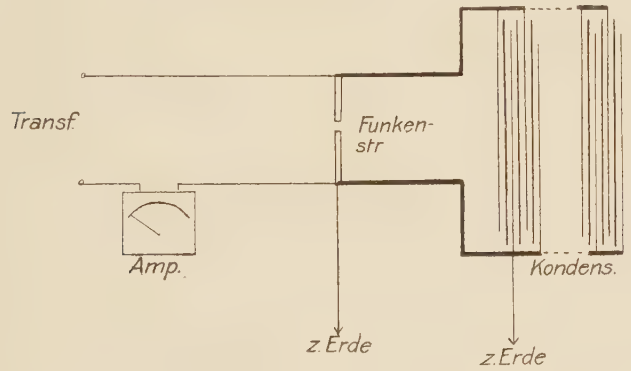
Weiterhin kamen eine Projektions-Nernstlampe und eine Quarzquecksilberlampe von Heraeus zur Verwendung.

Funkenlicht.

Bei einigen Versuchen mußte Funkenlicht verwendet werden. Da es nicht ganz einfach ist, in rationeller Weise lichtstarke Funken zu erhalten, sind vielleicht unsere Erfahrungen von Interesse. Weil der rotierende Quecksilberunterbrecher Dauerbetrieb bei hoher Belastung nicht verträgt, und der Wehneltunterbrecher außer anderen Unbequemlichkeiten durch seinen großen Spannungsabfall erhebliche Energieverluste verursacht, wurde mit Wechselstrom (50 Perioden) gearbeitet. Dieser wurde von einem rotierenden Einankerumformer (Siemens-Schuckert), betrieben mit Gleichstrom von 220 Volt Spannung, geliefert. Zuerst verwendeten wir einen Klingelfußschen Funkentransformator und eine Batterie von 12 Leydener Flaschen von je 2,5 m Kapazität. Im Laufe der Arbeit wurde die Anordnung beträchtlich verbessert. Zur Erzeugung der Hochspannung wurde ein Transformator von Siemens-Schuckert benutzt, der primär 145 Volt und 18,5 Amp. aufnehmen konnte. Die Sekundärwicklung war in 4 Teile getrennt, die beliebig parallel und hintereinander geschaltet werden konnten, so daß sich 2500, 5000 und 10000 Volt bei 1, 0,5 und 0,25 Amp. erhalten ließen. Als Kondensatoren dienten zunächst 8, später 14 Franklinsche Tafeln von je 0,64 qm einseitiger Belegfläche bei 3 mm Glasstärke. Unbedingt nötig war, die Sekundärstromstärke zu messen, um Beschädigungen des Transformators zu vermeiden; dazu wurde ein Hitzdrahtamperemeter in die vom Transformator ausgehende Leitung (nicht in die Leitung von den Kondensatoren zur Funkenstrecke!) eingeschaltet. Die Sekundärspannung konnte man nach der Primärspannung schätzen. Die Leitung zwischen Funkenstrecke und Kapazität bestand aus 4 mm dicken Drähten; schwächere erhitzten sich stark. Diese Verbindung mußte möglichst kurz sein. Es war nicht gleichgültig, ob man die Leitung vom Transformator erst zur Funkenstrecke und von da zur Kapazität führte oder umgekehrt; im ersten Falle wurden hellere Funken erhalten. Eine Belegung wurde geerdet. Dabei fanden zwischen der Erdleitung und einer benachbarten Wasserleitung, wahrscheinlich durch stehende

elektrische Wellen, öfters heftige Entladungen statt. Deshalb war große Vorsicht zu beobachten (Fig. 4).

So erhielten wir mit 8 Platten bei 10000 Volt und 0,25 Amp. kräftige, aber nicht sehr konstante Funken. Bei 5000 Volt und 0,5 Amp. indessen entstanden kaum noch Funken, sondern ein Lichtbogen. Wenn aber in diesen ein kräftiger Luftstrom geblasen wurde, erhielten wir recht konstante, sehr intensive Funken. Gleichzeitig wurden die Elektroden abgekühlt und die Metalldämpfe entfernt. Dies Mittel hat schon Warburg[25]) benutzt, um den Funken konstant zu halten und die Aureole zu entfernen. Der Luftstrom wurde von einem Zentrifugalgebläse, von der Achse des rotierenden Umformers durch Riemen angetrieben, geliefert und durch ein 2,5 cm weites, an der Mündung etwas verengtes Rohr dem Funken



Figur 4.

zugeführt. Da die Helligkeit des Lichtes von der Stärke des Luftstromes abhing, wurde, um die Umdrehungszahl des Gebläses konstant zu halten, auf den Riemen eine Spannrolle gelegt und auch die Tourenzahl des Umformers (gemessen durch ein Tachometer) auf demselben Wert erhalten. Hierzu war in die Magnetwicklung desselben ein großer regulierbarer Widerstand geschaltet; durch Einschalten von Widerstand konnte die Umdrehungszahl erhöht werden.

Um die günstigsten Bedingungen für den Betrieb der Anlage zu finden, wurde die Strahlung des Funkens unter verschiedenen Umständen durch eine Thermosäule mit Hilfe eines Spiegelgalvanometers gemessen. Zur Absorption der Wärmestrahlen wurde vor die Säule eine 5 mm dicke Wasserschicht in einer Quarzküvette gebracht. Der Höchstwert der Lichtstärke ließ sich erreichen:

durch Schaltung auf 5000 Volt, möglichst hohe, durch die höchst zulässige Sekundärstromstärke (0,4—0,5 Amp.) begrenzte Primärspannung (ca. 100 Volt), stärksten Luftstrom, höchste Kapazität im Kondensator. Ohne sichtbaren Einfluß war eine geringe Änderung der Periodenzahl (durch Verstellung der Umdrehungsgeschwindigkeit). Unter diesen Umständen war der Wattverbrauch pro Skalenteil Ausschlag am kleinsten. Zu berücksichtigen war auch der Energieverlust durch den Regulierwiderstand im Primärstromkreis. Auch dieser war unter den genannten Bedingungen am geringsten. Die Funkenlänge war etwa 8 mm. Der Energieaufwand im Primärkreis betrug etwa 1,5 Kilowatt.

Das so erzeugte Licht ist sehr reich an Ultraviolett, z. B. fluoreszierten bei der Verwendung von Eisenelektroden Glasgegenstände mit hellem blauen Licht, was bei anderen an Ultraviolett reichen Lichtquellen, namentlich der Quarzquecksilberlampe, nicht in dem Maße beobachtet werden konnte.

Zur Aufnahme der Lichtquellen diente ein großer, innen mit Asbestpapier ausgeschlagener Kasten, der zur Ventilation durch ein weites Rohr mit einem Abzug verbunden war. Bei der Funkenstrecke wurde der nicht geerdete Draht durch eine Paraffinplatte eingeführt, die andere Zuleitung brauchte nicht besonders isoliert zu werden. Die Verstellung der Funkenlänge geschah von außen durch biegsame Übertragungen, die lichtdicht durch die Wand geführt wurden.

Einige gute Rezepte zur Herstellung von Lichtfiltern hat Winther[26]) angegeben; allerdings war sein Filter für λ 313 der Quecksilberlampe für unsere Zwecke nicht brauchbar, weil es Gelb und Grün durchläßt. Bei Angaben anderer Autoren[26]) sind entweder die Konzentrationen der absorbierenden Stoffe und die Durchlässigkeiten für verschiedene Farben nicht angegeben, oder das filtrierte Licht ist, wenn es wirklich monochromatisch ist, zu schwach. Die von Bruner und Czarnecki[27]) benutzten Filter (gesättigte $K_2Cr_2O_7$-Lösung für Gelb, 5 %ige K_2CrO_4-Lösung für Gelb und Grün, 0,0025 % Methylviolettlösung für Blau und Violett, alles in 2 cm Schichtdicke) sind nicht monochromatisch, außer dem Gelbfilter; das Methylviolett läßt zudem noch die ziemlich starke Linie bei 366 durch.

Es wurden Filter für die Wellenlängen 579, 546, 460—500, 436, 324,7—327,4 und 280—310 hergestellt. Die Filterlösungen wurden in eine Doppelküvette, bestehend aus 3 runden Quarzplatten von 5 cm Durchmesser, getrennt durch 2 Glasringe von je 0,5 cm Dicke, gebracht. Jeder Ring war von der Seite her zweimal durch-

bohrt; in die dicht nebeneinander liegenden Löcher waren Glasröhrchen eingeschliffen, so daß die Flüssigkeiten in den Zellen zirkulieren konnten. Gekittet wurde die Küvette anfangs mit Chromatgelatine, später für wässerige Lösungen mit Marineleim, für alkoholische mit Gelatine. Die Küvette paßte in eine Fassung, die auf einen Doppelquarzkondensator von 7 cm Brennweite der einzelnen Linsen, die also zusammen 3,5 cm Brennweite hatten, gesteckt werden konnte. Die Durchlässigkeiten der Filter wurden mit einem Nernst-Königschen Spektralphotometer gemessen; ferner wurde bei den Filtern von 546—280 $\mu\mu$ das Absorptionsspektrum aufgenommen, um die Durchlässigkeit im Ultraviolett zu prüfen. Die Filter wurden folgendermaßen hergestellt.

λ 579: 0,5 %ige oder 0,25 %ige wässerige Eosinlösung von 5 mm Schichtdicke, sodann Gelbgläser Nr. 5657 und 5899 von Schott von je 1 mm Dicke. Lichtquelle: Quecksilberlampe.

λ 546: 0,01 %ige wässerige Lösung von Malachitgrün bei 5 mm Schichtdicke und Gelbgläser wie vorhin. Lichtquelle: Quecksilberlampe.

λ 460—500: 0,05 %ige wässerige Lösung von Malachitgrün bei 5 mm Schichtdicke und 1,2 %ige alkoholische Lösung von nicht besonders gereinigtem Triphenylmethan[28]) bei 1 cm Schichtdicke. Lichtquelle: Nernstlampe. Läßt durch: bei 520 0,66 %, bei 510 1,68 %, bei 492 31,4 %, bei 480 37,1 %, bei 470 35,0 %, bei 460 3,25 %, bei 450 0,66 %. Wenn das von dieser Kombination noch durchgelassene Rot stört, kann man es durch eine 20 %ige wässerige Lösung von $CuSO_4$ von 5 mm Schichtdicke beseitigen.

λ 436: 0,15 %ige alkoholische Lösung von Viktoriablau *B* bei 5 mm Schichtdicke. Lichtquelle: Quecksilberlampe. (Einfacher als das Winthersche Filter.)

λ 405: Nach Winther: Lösung von 0,12 % oder 0,06 % Diamantfuchsin I grobe Kristalle und 1,2 % Triphenylmethan[28]) (bei Winther 4 % salzsaures Chinin) in Alkohol bei 5 mm Schichtdicke. Lichtquelle: Quecksilberlampe.

λ 366: Nach Winther: 0,06 %ige wässerige Lösung von Diamantfuchsin I grobe Kristalle bei 5 mm Schichtdicke. Lichtquelle: Quecksilberlampe.

In folgender Tabelle sind die Durchlässigkeiten der Filter für die Hg-Linien in Prozent angegeben. k (bei 579 und 405) bedeutet die konzentrierte, v die verdünnte Lösung.

Filter für	579	546	492	436	405	366	334	313	254
579 k	9,20	0,07	—	0,02	—	—	—	—	—
570 v	30,3	0,27	—	0,14	—	—	—	—	—
546	3,9	22,0	33,8	0,02	Spur	Spur	—	—	—
436	0,04	0,11	0,58	29,8	0,1	—	—	—	—
405 k	0,2	0,02	—	—	13,5	—	—	—	—
405 v	4,5[29])	0,13	—	Spur	36,8	—	—	—	—
366	—	—	—	—	0,3	31[30])	Spur	ca. 0,3	Spur

Die Filter für 579, 546, 405, 366 lassen noch das sehr schwache Rot des Hg-Bogens durch. Am wenigsten monochromatisch ist das Filter für 546. Die erhebliche Durchlässigkeit des Grünfilters für 492 schadet nichts, weil diese Linie sehr schwach ist (nach Ladenburg[31]) ist ihre Energie nur 2,8 % von der der grünen Linie).

Filter für λ 324,7—327,4: 0,0087 % Auramin O in Wasser[32]) und 0,016 % Rose bengale in Wasser. Beide Lösungen in 0,5 cm Schichtdicke. Sie dürfen nicht vermischt werden, weil sonst Fällung eintritt. Diese Zusammenstellung läßt außerdem noch Rot und Orange durch; dies kann aber durch Blauuviolglas, 4 mm dick, entfernt werden. Lichtquelle: Cu-Bogen.

λ 270—300: 0,0087 % Auramin O in Wasser und 0,01 % Tetramethyldiamidobenzophenon[33]) in Wasser mit der eben nötigen Menge HCl gelöst. Die Lösungen dürfen nicht vermischt werden, weil sonst das Auramin zersetzt wird. Lichtquelle: Mg-Funken. Die Kombination läßt nach spektrophotographischer Prüfung Rot, Gelb und Grün durch, absorbiert 448—378 vollkommen, läßt 352 ganz schwach und 300 bis 270 ziemlich ungeschwächt durch. Versuche, dieses sichtbare Licht, welches bei unseren Versuchen störte, durch Lösungen von $CoCl_2$ in Alkohol oder konz. HCl zu beseitigen, waren erfolglos. Wir benutzten daher zur Entfernung des Rot, Gelb und Grün die Zerlegung des Lichtes durch ein Quarzprisma. Dies Verfahren ist schon zur Isolierung der Hg-Linie 254 benutzt worden.[34]) Es wurde ein verstellbarer Spalt so nahe als möglich an den Funken gestellt; eine Quarzlinse von 7 cm Brennweite erzeugte mit einem unmittelbar dahinter aufgestellten Prisma ein Spektrum des Mg-Funkens auf einer Blende, mit der die störenden Linien entfernt werden konnten. Die richtige Einstellung wurde mit einem Fluoreszenzschirm geprüft, wobei der Spalt anfangs fast geschlossen war, dann aber zur Erhöhung der Lichtstärke so weit wie möglich geöffnet wurde (ca. 2—3 mm).

λ 250 + 255, ferner λ 202—214 wurden in ganz analoger Weise, aber ohne Lichtfilter, erhalten, wenn als Lichtquelle der Zinkfunken benutzt wurde.[35]) Wegen der großen Dispersion des Quarzes in diesem Gebiete war die Ausscheidung dieser Linien sehr einfach auszuführen.

In diesem Zusammenhange möge bemerkt werden, daß, wie gelegentlich einer anderen Untersuchung nach Abschluß dieser Arbeit gefunden wurde, Chlorgas ein ausgezeichnetes Filter für kurzwelliges Ultraviolett ist. Bei 1 cm Schichtdicke absorbiert Cl im Normalzustand bei 297 $\mu\mu$ 90 %, bei 314 $\mu\mu$ 99 % des auffallenden Lichtes, ist aber selbst in meterdicker Schicht für Licht unterhalb 240 $\mu\mu$ völlig durchlässig. Das noch hindurchgehende sichtbare Licht (bis blaugrün) läßt sich leicht durch ein Quarzprisma entfernen; da in diesem Falle ein Spalt überflüssig sein dürfte, so wird sich voraussichtlich eine sehr hohe Lichtstärke erzielen lassen.

Absorptionsspektrum von Brom in verschiedenen Lösungsmitteln.

Bekanntlich löst sich das Jod in verschiedenen Lösungsmitteln bald mit brauner Farbe, z. B. in Äthylazetat, bald mit violetter, z. B. in Tetrachlorkohlenstoff. Dabei existieren noch Farbübergänge, z. B. sieht Jod in Benzol und Toluol weinrot aus. Waentig[36]), Hildebrand[37]), Landau[38]), Hantzsch und Vagt[39]) haben bewiesen, daß in den braunen Jodlösungen Verbindungen von Jod mit dem Lösungsmittel vorhanden sind, während in dem violetten das Jod größtenteils unverbunden ist.

Auch Brom bildet in einzelnen Fällen Verbindungen mit dem Lösungsmittel, z. B. mit wässeriger Bromkalilösung[40]), mit Äthylazetat und Äthylalkohol[41]), Äthyläther[42]) und einigen anderen organischen Verbindungen[43]). In bezug auf Farberscheinungen bei solchen Lösungen wurde beobachtet, daß bei Zusatz von Bromkalium zu Bromwasser dessen Farbe heller wurde.[40])

Über das ultraviolette Absorptionsspektrum des Broms in verschiedenen Lösungsmitteln finden sich einige Angaben in Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Bd. III, S. 320. Danach läßt flüssiges Brom 365—340 $\mu\mu$, dichter Bromdampf 335—250 $\mu\mu$ außer Rot und Gelb durch, in alkoholischer Lösung ist ein Streif bei 290, 257—214 werden durchgelassen. In Schwefelkohlenstoff liegt ein Streif bei 320. Die alkoholische Lösung soll braun, die in Schwefelkohlenstoff violett aussehen. Im Sichtbaren haben Bruner und

Czarnecki[10]) die Absorption von Brom in Tetrachlorkohlenstoff spektralphotometrisch gemessen, wobei sie das Beersche Gesetz gültig fanden. Dann liegt noch eine Untersuchung von Plotnikow[44]) vor. Er findet für Brom in Benzol eine Kurve einer nach dem Ultraviolett zunehmenden Absorption mit einer Vertiefung bei 500—480 $\mu\mu$ und einer Erhöhung bei 395—375 $\mu\mu$, im weiteren Ultraviolett kontinuierliche Absorption. Er gibt dann noch spektralphotometrische Messungen über die Absorption von Brom in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Wasser bei den Wellenlängen 579, 546, 436, 405 $\mu\mu$. Die Absorption ist in CCl_4 im Gelb und Grün größer, im Blau und Violett kleiner als in C_6H_6.

Aus der Betrachtung der Versuche von Bruner und Vorbrodt[45]) und Bruner und Czarnecki ergibt sich, daß Eisessig, Nitrobenzol, Benzonitril die Seitenkettenausbeute stark herabsetzen, während in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform die Seitenkettenausbeute ziemlich hoch, in Toluol und Benzol etwas niedriger ist (siehe S. 10).

In Eisessig, Nitrobenzol, Benzonitril löst sich Jod mit brauner Farbe, in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform mit rein violetter, in Benzol und Toluol mit rotvioletter Farbe. Danach wäre das Jod mit den ersten drei Stoffen stark assoziiert, mit Toluol und Benzol weniger, mit Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform sehr wenig. Es fragt sich nun, ob nicht bei Bromlösungen ähnliche, auf verschiedener Solvatisierung beruhende Verhältnisse vorliegen. Orientierende Versuche bewiesen, daß eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff viel stärker und rötlicher gefärbt ist als eine gleich konzentrierte in Äthylazetat oder Äthylalkohol. In den beiden letzten Stoffen ist nach S. 33 das Br mit dem Lösungsmittel verbunden.

Daraus ergibt sich, daß Verbindung mit dem Lösungsmittel die Farbe schwächt, analog dem Befund von Joseph und Jinendradasa.[40])

Bei Brom in Eisessig, Nitrobenzol, Benzonitril liegen, entsprechend dem Verhalten des Jods, unzweifelhaft Verbindungen mit dem Lösungsmittel vor, die hier nur noch nicht, wie bei Brom in Äther, Äthylazetat und Alkohol, isoliert worden sind.

Es liegt der Schluß nahe, daß die Verminderung der Seitenketteausbeute mit der Assoziation des Broms mit dem Lösungsmittel zusammenhängt.

Weiterhin wurden die Absorptionsspektra einiger Bromlösungen aufgenommen. Leider konnten hierzu nur wenige Lösungsmittel

benutzt werden, weil sie zugleich bromfest und ultraviolettdurchlässig sein mußten. Geeignet waren Tetrachlorkohlenstoff, Äthylazetat, Benzol.

Die Aufnahme der Absorptionsspektra von Brom in Toluol und in Hexan war wegen der Lichtempfindlichkeit dieser Lösungen nur in beschränktem Maße möglich.

Die Aufnahmen wurden mit einem großen Hilgerschen Spektrographen auf orthochromatisch-lichthoffreien Hauffplatten gemacht. Entwickelt wurde mit Glycin-Pottasche oder Brenzkatechin-Ätznatron. Als Lichtquelle diente bei der Tetrachlorkohlenstoff- und Äthylazetatlösung die Quarzquecksilberlampe. Die anderen Aufnahmen wurden mit Eisen-Nickelfunkenlicht unter Zwischenschaltung eines Quarzkondensors gemacht.

Um einen Anhalt für den zahlenmäßigen Wert der Absorption zu haben, wurden die Aufnahmen nach dem Verfahren von Bielecki und Henri[46]) gemacht. Dazu wurde abwechselnd das Spektrum des Lösungsmittels mit konstanter Expositionszeit und das der Lösung in verschiedener Schichtdicke mit wachsender Expositionsdauer auf dieselbe Platte photographiert. Dann wurde für jede einzelne Expositionszeit die Gegend des Spektrums aufgesucht, welche im Spektrum der Lösung dieselbe Schwärzung hatte, wie in den beiden benachbarten Spektren des reinen Lösungsmittels. Für die Berechnung der sich aus der Formel

$$I = I_0 \cdot 10^{-k.c.d}$$

(c Konzentration, d Schichtdicke, I_0 einfallendes, I austretendes Licht) ergebenden Absorptionskonstanten gilt:

$$k = \frac{p}{dc} \log \frac{t'}{t}$$

(t Expositionszeit des Lösungsmittelspektrums, t' Belichtungszeit des Lösungsspektrums, bei welcher die betreffende Spektrallinie für Lösung und Lösungsmittel gleich geschwärzt ist). p ist die für jede Plattensorte charakteristische Schwarzschildsche Konstante, deren Wert für die Hauffplatten 0,84 betrug.

Es wurden Aufnahmen gemacht von einer 0,765%igen und einer 0,240%igen Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff, einer 0,544%igen und einer 0,026%igen Bromlösung in Äthylazetat, einer 0,0304%igen Bromlösung in Benzol und einer 0,25%igen Bromlösung in Toluol. Die Ergebnisse folgen in nachstehenden Tabellen.

Br in CCl_4, $t = 2''$, $d = 0{,}5$ cm.

λ	c	t'	k
579	0,765	3,5	0,53
546	,,	8	1,32
492	0,240	23	7,43
436	,,	67	10,7
407	,,	60	10,3
392	,,	41	9,18
372	,,	8	4,22
360	0,765	20	2,20
334	,,	2,5	0,21
313	,,	2,5	0,21
303	,,	2	0,00
293	,,	4	0,66
284	,,	6	1,05
275	,,	7	1,21
265	,,	9	1,44
257	,,	34	2,70
254	,,	67	3,35

0,25 % Br in C_7H_8, $t = \frac{1}{2}''$, $d = 0{,}5$ cm.

λ	t'	k
527	1	2,01
527	2	4,1
492	4	6,1
487	8	8,2
465	16	10,0
436	32	12,1
427	64	14,1
415	128	16,2

Br in Äthylazetat; $t = 2''$, $d = 0{,}5$ cm.

λ	c	t'	k
579	0,544	2	0,0
546	,,	2	0,0
492	,,	29	3,6
436	0,026	4	9,8
407	,,	4	9,8
392	,,	5	12,8
372	,,	5,5	14,2
334	,,	6	15,4
313	,,	18	30,8
303	,,	52	45,8
297	,,	78	52

0,0304 % Br in C_6H_6, $t = 10''$.

λ	d	t'	k
530	3,5	15	1,39
498	,,	30	3,77
485	,,	60	6,13
470	,,	120	8,5
450	1,8	30	7,32
430	,,	60	11,9
358	,,	120	16,6

λ	d	t'	k
447	0,6	15	8,1
351	,,	30	22
346	,,	60	35,8
343	,,	120	49,5
348?	0,15	15	32,6
333	,,	30	88,5
328	,,	60	128
323	,,	120	200

Bei der Aufnahme von Brom in Toluol wurde die Küvette mit einer Blende bedeckt, die nur so viel Licht durchließ, daß der 2 mm lange Spalt des Spektralapparates eben vollständig beleuchtet wurde. Der Verschluß stand vor der Küvette, die während den längeren Expositionen mehrfach umgeschüttelt wurde, um durch die Belichtung entstandene Konzentrationsunterschiede auszugleichen. Wenn auch die so erhaltenen k-Werte wegen der doch in geringem Maße eintretenden Lichtreaktion nicht sehr genau sind, so genügen sie doch vollständig, um den Verlauf der Absorptionskurve qualitativ festzulegen. Die Weiterverfolgung dieser Kurve ins Ultraviolett war leider wegen der großen Lichtempfindlichkeit der dazu nötigen stark verdünnten Lösungen unmöglich.

Außerdem wurden zur Vervollständigung der Absorptionskurven die Durchlässigkeiten von 0,526 %igen Bromlösungen in Tetrachlorkohlenstoff, Toluol, Äthylazetat und Äthylalkohol bei 0,5 cm Schichtdicke mit dem Nernst-Königschen Spektralphotometer gemessen. Die nach der Formel

$$I = I_0 \cdot 10^{-kcd}$$

berechneten Absorptionskonstanten sind in folgender Tabelle enthalten.

λ	CCl_4	C_7H_8	Äthylazetat	C_2H_5OH
579	0,168	0,095	0,0	0,0
546	0,665	0,665	0,303	0,724
525	1,778	1,368	0,852	0,991
492	2,596	2,438	1,482	1,311

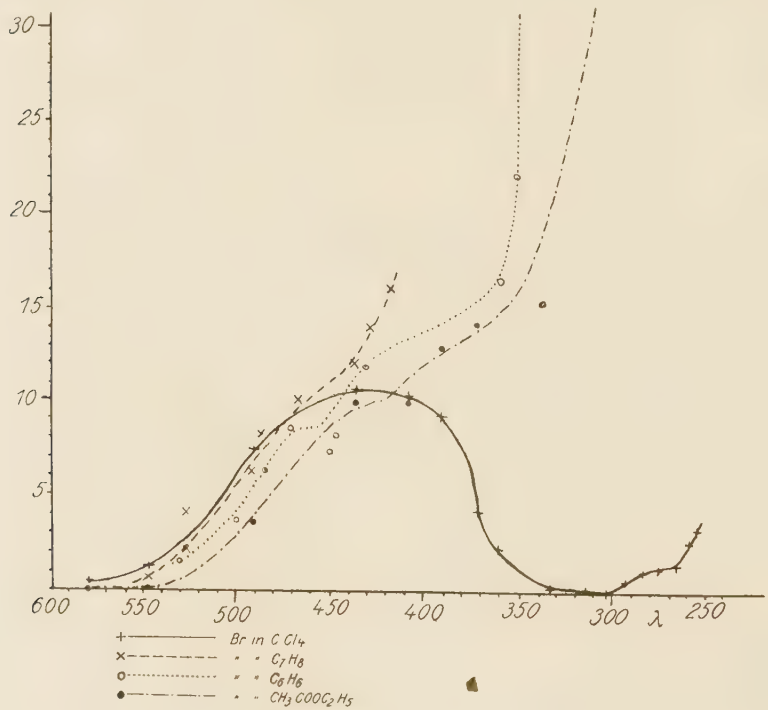
Der Farbunterschied der verschiedenen Bromlösungen kommt deutlich zum Ausdruck.

Fig. 5 gibt eine Darstellung der Absorptionskurven.

Die mitunter ziemlich groß erscheinenden Abweichungen der photographischen von den spektralphotometrischen Messungen (z. B. bei 492 $\mu\mu$ in CCl_4) sind wahrscheinlich durch die große und unveränderliche Spaltbreite des Spektralphotometers und die Un-

sicherheit der photographischen Messung in diesem Gebiete verursacht. Tatsächlich sind übrigens die Abweichungen dieser Werte von der Absorptionskurve, die gerade in diesem Gebiete ziemlich steil abfällt, nicht sehr erheblich.

Man sieht aus der Fig. 5, daß tatsächlich ähnliche Farbunterschiede wie bei den Jodlösungen auftreten. Brom in Tetrachlorkohlenstoff gibt ein Maximum der Absorption im Blau, wird



Figur 5.

im Ultraviolett durchlässig und zeigt dann wieder starke Absorption. Die Ähnlichkeit dieser Kurve mit der des Bromdampfes spricht dafür, daß Brom in Tetrachlorkohlenstoff nur sehr wenig solvatisiert ist.

Ganz abweichend davon, aber unter sich ziemlich ähnlich, sind die Kurven für Brom in Benzol, Toluol und Äthylazetat. Brom in Äthylazetat zeigt geringere Absorption im Sichtbaren — daher der Farbunterschied gegen Brom in Chlorkohlenstoff —, aber sehr starke kontinuierliche Absorption im Ultraviolett. Danach hat das solvatisierte Brom eine starke Ultraviolettabsorption.

Die Kurven für die Benzol- und Toluollösung liegen im Sichtbaren zwischen den Kurven der Chlorkohlenstoff- und Äthylazetatlösungen und bleiben im Ultraviolett auch oberhalb der letzteren. Bei der Benzolkurve findet sich eine Andeutung einer Absorptionszunahme im Blaugrün, aber keine Abnahme im ersten Ultraviolett, wie Plotnikow angibt. Der Verlauf dieser Kurven scheint tatsächlich dafür zu sprechen, daß das Brom in diesen Lösungsmitteln solvatisiert ist, und zwar entsprechend dem Verhalten der Jodlösungen weniger in Benzol- und Toluol- als in Äthylazetatlösungen. Man kann sich diese Kurven durch drei verschiedene Absorptionen entstanden denken: 1. aus der Absorption des Lösungsmittels, die allerdings erst unterhalb 300 $\mu\mu$ beginnt; dasselbe gilt für die Reaktionsprodukte der Photobromierung des Toluols, wie durch Photographieren einer im Licht entfärbten Lösung festgestellt wurde; 2. aus der des Solvatbroms, das hauptsächlich die Ultravioletabsorption bedingt, die je nach der Natur des Solvates früher oder später beginnt; und 3. aus der des freien Broms, die vornehmlich die Absorption im Sichtbaren verursacht.

Der unerwartete Ausfall der später zu beschreibenden Versuche über die Empfindlichkeit der Photobromierung des Toluols in verschiedenen Spektralbezirken machte es nötig, die Photobromierung eines Stoffes zu untersuchen, mit dem das Brom möglichst wenig assoziiert war. Nun löst Hexan Jod mit rein violetter Farbe, daher war für Brom in Hexan geringe Solvation zu erwarten. Wegen der hohen Lichtempfindlichkeit dieser Lösung konnte ihre Absorptionskurve nur annähernd bestimmt werden. Soviel ließ sich aber erkennen, daß diese Kurve der von Brom in Chlorkohlenstoff und damit der des Bromdampfes ganz entsprechend verläuft. Sie hat ein Maximum bei etwa 400—450 $\mu\mu$, ein Minimum in der Gegend von 313 $\mu\mu$ und steigt dann wieder an. Dies zweite Band setzt sich sicher noch weit fort; jedenfalls ist bei 230 $\mu\mu$ noch starke Absorption zu finden. Die Lichtreaktionsprodukte absorbieren unterhalb 240 $\mu\mu$ kontinuierlich.

Ausführung der Bromierungsversuche.

Durch den Apparat wurde zuerst mindestens 3 Stunden lang Gas geleitet (Eintritt bei *M* und *B*, *F* geschlossen, Austritt durch *D*). Dann wurde der Gasstrom durch den Destillierapparat geleitet; wenn frisches Toluol eingefüllt war, wurde dies erst im Gasstrom ausgekocht. Darauf wurde eine bestimmte Menge Toluol im Gasstrom in eins der in Kubikzentimeter geteilten Auffangglöschen

überdestilliert, wobei ein kleiner Vorlauf für sich aufgefangen wurde. Nun wurden am Apparat alle Hähne geschlossen, die Schlauchverbindung an *M* und der Schliff bei *f* gelöst, das Quarzgefäß abgenommen, sofort das Toluol hineingegossen und eine Kugel mit Brom hineingebracht. Dann wurde das Gefäß sofort wieder mit dem Schliff *S* verbunden, wobei die auf dem Toluol schwimmende Bromkugel unter den Rührer gebracht wurde. Dann wurde der Apparat wieder bei *f* angeschlossen, die Schlauchverbindung bei *M* wieder hergestellt, der Apparat zur Bromwasserstoffabsorption angesetzt und nun noch einige Zeit, meist $^1/_4$ Stunde lang, Gas durch das Toluol geleitet, um es damit möglichst zu sättigen. Diese Operationen wurden im verdunkelten Zimmer bei schwachem gelben Licht ausgeführt, damit im Fall, daß die Bromkugel vorzeitig zerbrach, die Reaktion nicht sofort einsetzte. Inzwischen wurde die zur Belichtung dienende Lampe entzündet und einreguliert. Nach $^1/_4$ Stunde wurde Hahn 1 entweder ganz geschlossen oder bei späteren Versuchen, wobei auch während der Reaktion durch das Gemisch ein schwacher Gasstrom geleitet wurde, nur ein wenig geöffnet. Nun wurden die Zugfäden und die Feder des Rührers angehängt, durch einen vorsichtigen Druck auf das obere Ende des Rührers die Bromkugel zerbrochen und der Rührer mit etwa 6 Schwingungen pro Sekunde in Gang gesetzt. Nach einigen Minuten wurde der Verschluß der Lampe geöffnet. Zum Ablesen des Volt- und Amperemeters diente eine kleine rote Lampe. Nach der Reaktion wurde Hahn 1 geschlossen, dann noch eine bestimmte Zeit weiter belichtet, darauf Lampe und Rührer abgestellt, alle Hähne geschlossen, der Schlauch bei *M* durch eine Schlauchkappe ersetzt und nun Natriumazetatlösung eingesaugt und verfahren, wie auf S. 25 und 26 beschrieben. Nach dem Auswaschen wurde der Apparat getrocknet, indem bei *D*, *F*, *f* gleichzeitig Luft abgesaugt wurde, während er über einer erwärmten Eisenplatte stand. Das Quarzgefäß wurde, um Spuren des Schmiermittels[47]) zu entfernen, zweimal mit Toluol, zweimal mit Alkohol und mit Wasser gespült und im Trockenschrank getrocknet.

Vorversuche.

Zu den ersten Versuchen diente als Lichtquelle die selbst regulierende Eisenbogenlampe. Das Licht wurde durch einen Quarzkondensor auf das Quarzfenster des Thermostaten geworfen. Die Temperatur betrug 15°. Die ersten Versuche wurden in Luftatmo-

sphäre ausgeführt, in der Annahme, daß der Sauerstoff, der die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark beeinflußt, auf die Ausbeute nicht so sehr einwirken würde. Außerdem sollte nach Bruner und Czarnecki und v. d. Laan die Benzylbromidausbeute quantitativ sein. Es wurde aber fast immer sowohl zu wenig HBr als auch zu wenig Benzylbromid erhalten. Außerdem schwankten die Werte um große Beträge, z. B.:

HBr	Bz
98,8 %	92,6 %
98,8 %	91,8 %
99,1 %	94,5 %
95,9 %	102,0 %
96,5 %	100,7 %

Von nun ab wurde das Toluol vor jedem Versuche destilliert. Aber auch dadurch wurden keine konstanten Werte erhalten. Die Bromkonzentration betrug von jetzt ab immer, wenn nichts Besonderes gesagt ist, 1 g Brom auf 50 ccm Toluol. So wurde erhalten:

Nr.	Br	To	HBr	Bz
1.	0,2464	12	99,5 %	90,9 %
2.	0,2442	12	97,2 %	93,5 %
3.	0,3698	18	98,2 %	90,5 %

Es kam nun ein neues, mit größter Sorgfalt hergestelltes Brompräparat zur Verwendung. Das früher benutzte war über $CaBr_2$ getrocknet worden, das vorher nicht mit Br aufgekocht worden war, und konnte infolgedessen Spuren von J, schätzungsweise 0,001 %, enthalten. Mit dem neuen Brom wurde erhalten:

Nr.	Br	To	HBr	Bz
4.	0,2169	15	96,7 %	103,2 %
5.	0,3361	17	96,7 %	100,9 %
6.	0,2881	14	96,7 %	98,3 %
7.	0,2715	13,5	98,6 %	94,7 %

Recht auffällig ist die stetige Abnahme des Bz-Wertes mit der Zeit. Das Brom war unmittelbar nach der Destillation abgefüllt worden, und zwar das Brom zu Versuch 5 eher als das zu Versuch 4; daher konnte der Abfall der Ausbeute nicht von aufgenommener Feuchtigkeit herrühren. Versuch 4 war einen Tag, Versuch 5 zwei Tage nach der Destillation angestellt worden, 6 und 7 einen Monat später. Versuch 4 zeigt, daß 3,3 % HBr noch irgendwie zur Substitution verbraucht worden sind. Da eine Addition nicht in Frage

kam, weil die Summe von Bz und HBr ganz genau dem verbrauchten Br entsprach, konnte es möglich sein, daß HBr photochemisch oxydiert würde, etwa

$$2\,HBr + O = H_2O + Br_2\ ,$$

und daß das so gebildete Br wieder substituierend wirkte.

Um diese Vermutung zu prüfen, leiteten wir in den mit 20 ccm Toluol beschickten Apparat ein Gemisch von Bromwasserstoffgas (Darstellung siehe später) und Luft und belichteten $1^1/_2$ Stunden mit Kondensor bei 15—18 Amp., 40 Volt. Die Flüssigkeit im Apparat wurde nach einiger Zeit gelb, Tröpfchen von intensiv grüner Fluoreszenz schieden sich ab. Das Produkt wurde gründlich gewaschen. Es zeigte deutlich den stechenden Geruch des Benzylbromids, daneben noch einen Geruch nach Kresol. Es wurde mit KOH, dann mit verdünnter Essigsäure ausgeschüttelt; dabei fiel ein Harz aus, das sich in Wasser, Alkohol und Äther auch beim Erwärmen nicht löste. Beim Versetzen der Toluollösung mit $AgNO_3$ fiel sofort AgBr aus. In der Seitenkette waren substituiert 0,03 g Br. Das Toluol hinterließ nach dem Verdampfen einige winzige Kriställchen. Das Waschwasser war gelb und wurde mit KOH rot; der alkalische Auszug der Toluollösung gab nach dem Ansäuern mit Bromwasser einen Niederschlag.

Hierdurch ist die oben vermutete Reaktion nachgewiesen.

Die Schwankungen des Bz-Wertes konnten durch den Sauerstoffgehalt der Lösung bedingt sein, ähnlich wie bei den kinetischen Versuchen Bruners. Deshalb wurde bei einigen Versuchen als Atmosphäre Stickstoff benutzt, und zwar, um eine Abstufung im Sauerstoffgehalt zu haben, Bombenstickstoff, der 0,4 % Sauerstoff enthielt. Das Toluol wurde eine Stunde im Stickstoffstrom ausgekocht und zu jedem Versuch darin destilliert. So wurde erhalten:

Nr.	Br	To	HBr	Bz
8.	0,2023	10	99,2 %	80,8 %
9.	0,2155	10	102,7 %	94,5 %
10.	0,3303	16,5	97,0 %	99,4 %
11.	0,3141	15,5	99,6 %	80,1 %
12.	0,3759	18,5	99,7 %	99,1 %

Belichtet wurde mit Kondensor bei 12 Amp. und durchschnittlich 39 Volt. Die Reaktion dauerte bei Versuch 9 1—2″, sonst etwas länger, höchstens 10″. Man sieht, daß die Schwankungen noch größer werden.

Danach glaubte man eine günstigere Wirkung auf die Konstanz der Ausbeute von einem größeren Sauerstoffgehalt der Lösung erwarten zu können. Daher wurden Versuche bei Gegenwart von Sauerstoff angestellt. Das Gas wurde einer Bombe entnommen und enthielt nach Absorption von etwas CO_2 4,0% N. Das Toluol wurde mit Sauerstoff gesättigt. Da zu vermuten war, daß die Lichtstärke infolge der Schwankungen des durch die Linse erzeugten Lichtfleckes nicht konstant war, so wurde der Kondensor jetzt weggelassen, weil auch die Reaktionsgeschwindigkeit groß genug und die Lampe fest im Abstand von 73 cm vom Apparat aufgestellt war. Unter diesen Umständen wurden weit über 100% liegende, nicht konstante Bz-Werte erhalten. Hierbei war das Benzylbromid mit inbegriffen, welches durch Oxydation von HBr und Einwirkung des freigemachten Br auf Toluol entstanden war. Um auf die wahre, vom abgewogenen Br herstammende Benzylbromidausbeute zu kommen, mußte man von der Gesamtausbeute diesen Betrag abziehen. Dieser Wert, der bei den einzelnen Versuchen aus unbekannten Ursachen schwankte, war durch den Betrag, der bei der HBr-Ausbeute an 100% fehlte, gegeben. Zog man von der direkt gefundenen Bz-Ausbeute diesen Betrag K (auf Grund gleich zu besprechender Versuche um 5% verkleinert) ab, so wurden für das allein nach der Reaktion

$$C_7H_8 + Br_2 = C_6H_5CH_2Br + HBr$$

entstandene Benzylbromid, mit Bz_k bezeichnet, ganz konstante Werte erhalten.

Nr.	Br	To	HBr	Bz	K	Bz_k
13.	0,1657	8	75,5%	120,6%	− 23,3	97,3%
14.	0,1488	7	83,5%	113,9%	− 15,7	98,2%
15.	0,1615	8	90,7%	106,8%	− 8,8	98,0%
16.	0,2147	10,5	90,8%	106,3%	− 8,7	97,6%
17.	0,1558	8	89,4%	108,2%	− 10,1	98,1%

Da die Nebenreaktion (die Oxydation des HBr) hier sehr erhebliche Beträge annahm, war es nötig, zu untersuchen, ob das hierbei entstehende Br quantitativ in die Seitenkette ging, weil man von vornherein nicht wissen konnte, ob dieses wahrscheinlich in atomistischem Zustand abgeschiedene Br sich ebenso verhielt wie das von vornherein zugesetzte molekulare. Dazu wurde der auf S. 42 beschriebene Versuch, aber unter genauer Bestimmung des Verhältnisses von Benzylbromid zu Bromtoluol wiederholt.

Toluol wurde unter Durchleiten von Bromwasserstoffgas und Sauerstoff belichtet. Zwischen der Abzweigung *g* (Fig. 2) und dem Bromierungsapparat wurde ein Entwicklungsapparat für HBr eingeschaltet, bestehend aus einem Fraktionierkolben, an dessen Abzugsrohr eine leere Waschflasche angesetzt war. Der Sauerstoff wurde hinter der Abzweigung *g* durch ein Rohr bis auf den Boden des Fraktionierkolbens geleitet, das Ausgangsrohr der Waschflasche war mit *f* verbunden. In dem Kolben wurde HBr aus Bromkalium und Phosphorsäure[48]) entwickelt. Die Gasströme wurden so eingestellt, daß nach Schätzung gleiche Volumina HBr und O_2 in den Apparat, der mit 20 ccm Toluol beschickt war, eintraten. Der austretende HBr wurde über Wasser aufgefangen. Durch *M* wurde zum Schutz des Gummischlauches *N* am Rührer Sauerstoff eingeleitet. Belichtet wurde $1^1/_2$ Stunden mit 20 Amp. und 42 Volt bei eingesetztem Kondensor. Das Toluol wurde bald gelb und trübe, schließlich schied sich am Boden des Quarzgefäßes ein geringer roter Niederschlag aus. Beim Waschen mit Wasser wurde das Toluol farblos, beim Ausschütteln mit KOH fiel Harz aus, das abfiltriert wurde. Der wässerige und alkalische Auszug rochen nach dem Ansäuern nach Kresol und gaben mit Bromwasser einen Niederschlag.

Zur Bestimmung des Bz wurden 19,24 ccm 0,1024-n. Ag verbraucht. Dies entspricht 0,1575 g Br. Die schwach nach Benzaldehyd riechende Mutterlauge wurde auf Additionsverbindungen geprüft; dabei wurden 0,15 ccm Ag, entsprechend 0,0012 g Br, verbraucht. Die Titration des Bromtoluols erforderte 0,82 ccm Ag, entsprechend 0,0067 g Br. Durch Oxydation wurden demnach insgesamt 0,1654 g Br erhalten; davon waren 95,2 % in der Seitenkette substituiert worden.

Bei einer Wiederholung des Versuches erhielten wir 0,0513 g Br in der Seitenkette und 0,0025 g addiertes und kernsubstituiertes Br zusammen. In der Seitenkette waren also 95,4 % substituiert worden.

Von dem durch Oxydation erhaltenen Br gingen demnach rund 95 % in die Seitenkette, und es war der Fehlbetrag des HBr an 100 % um 5 % zu verkleinern, wie dies oben schon getan wurde.

Es wurde nun versucht, ob sich bei geringerer Lichtstärke vielleicht auch in Luft konstante Ausbeuten erhalten lassen würden. Die Versuchsbedingungen waren sonst die gleichen wie bisher. Die Ergebnisse sind aus folgender Tabelle zu erkennen. *Z* bedeutet

die Zeit, während der belichtet wurde, z die Zeit bis zur völligen Entfärbung des Reaktionsgemisches.

Nr.	Br	To	Z	z	HBr	Bz	K	Bz_k
18.	0,3192	16	11	5	95,8%	96,5%	− 4,0	92,5%
19.	0,3006	15	10	3	97,5%	97,3%	− 2,4	94,9%
20.	0,3094	15,5	10,5	2,5—3	94,6%	102,8%	− 5,1	97,7%
21.	0,2203	11	10	2,3	97,3%	98,0%	− 2,6	95,4%

Man sieht, daß die Ausbeuten immer noch schwanken, und daß Konstanz der Ausbeuten nur bei Anwesenheit von nahezu reinem Sauerstoff zu erreichen ist. Vielleicht wäre dies auch durch Zusatz von Jod, wie bei den kinetischen Versuchen von Bruner und Czarnecki, möglich gewesen. Weil wir aber dadurch einen Stoff in das Reaktionsgemisch gebracht hätten, der durch seine starke Lichtabsorption möglicherweise Störung verursacht hätte, so zogen wir es vor, weiterhin mit reinem Sauerstoff zu arbeiten.

Um den Einfluß der Lichtstärke auf die Ausbeute festzustellen, wurden einige Versuche mit der doppelten und halben Lichtstärke wie bisher (durch Veränderung des Lampenabstandes) bei sonst gleichen Bedingungen gemacht. In folgender Tabelle bedeutet I die Lichtstärke.

Nr.	Br	To	I	Z	z	HBr	Bz	K	Bz_k
22.	0,3157	16	$\frac{1}{2}$	20′	16,5′	90,3%	107,0%	− 9,2	97,8%
23.	0,1995	10	$\frac{1}{2}$	20′	14,5′	84,3%	113,2%	− 14,9	98,3%
24.	0,2144	10,5	2	15′	10′	91,1%	106,9%	− 8,5	98,4%
25.	0,1719	8,5	2	15′	10′	86,1%	110,4%	− 13,2	97,2%

Einen wesentlichen Einfluß hat danach die Lichtstärke auf die Ausbeute nicht. Bei weiteren Versuchen über den Einfluß von Temperatur und Konzentration traten Schwankungen der Ausbeuten an Benzylbromid auf. Schließlich wurde unter denselben Bedingungen wie bei den Versuchen 13—17 ein Versuch wiederholt.

Br = 0,1558 g, To = 8 ccm. Erhalten wurde 86,0% HBr und 110,1% Bz. Die Korrektion war −13,3; daraus folgt Bz_k = 96,8%. Z war 20, z 13,5—14′. Man sieht, daß sich irgend etwas an den Versuchsbedingungen geändert hat, denn die Ausbeute hat ein wenig abgenommen. Die einzige Möglichkeit einer Änderung der Arbeitsbedingungen war die, daß das schon 4 Monate alte Brom Verunreinigungen, entweder Feuchtigkeit oder irgend etwas aus der Glaswand der Flasche aufgenommen haben konnte. Das Brom wurde deshalb von jetzt ab vor jeder Versuchsreihe destilliert.

Der Apparat dazu bestand aus einem oben mit eingeschliffenem Glasstöpsel verschlossenen kleinen Fraktionierkolben. An das Ansatzrohr war ein Liebigscher Kühler geschmolzen. Das untere, nach unten gebogene Ende des Kühlrohres konnte durch eine aufgeschliffene Kappe verschlossen werden. Auf diesen Schliff paßte die Flasche, in die das Brom hineindestilliert wurde, nicht ganz luftdicht. In den Destillierkolben wurde das Brom mit etwas reinem geschmolzenen $CaBr_2$ gefüllt und bei jeder Destillation ein kleiner Vorlauf für sich aufgefangen. Von dem destillierten Brom wurden höchstens 10 Kugeln gefüllt, die in 1—1 $^1/_2$ Woche verbraucht waren. Während des Nichtgebrauches wurde der Destillierapparat sorgfältig verschlossen.

Mit diesem Brom wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Nr.	Br	To	Z	z	HBr	Bz	K	Bz_k
26.	0,2526	12,5	20′	15′	89,2%	109,3%	– 10,3	99,0%
27.	0,1833	9	23′	19—20′	89,5%	108,9%	– 10,0	98,9%
28.	0,3114	15,5	12′	10′	89,2%	105,9%	– 10,3	95,6%
29.	0,2864	14,5	15′	14,5′	89,1%	109,3%	– 10,4	98,9%

Während die Ausbeuten von den Versuchen 26, 27 und 29 vorzüglich übereinstimmen, fällt Versuch 28 heraus. Dieser Versuch hat in seinem Verlaufe (geringere Ausbeute, höhere Reaktionsgeschwindigkeit) Ähnlichkeit mit den früher in Luft angestellten Versuchen. Danach ist es wahrscheinlich, daß es hier an Sauerstoff gefehlt hat. Da aber das Toluol vorher mit Sauerstoff gesättigt war, muß dieser während der Reaktion verbraucht worden und nicht, wie bei den vorigen Versuchen, durch Diffusion von der Oberfläche aus nachgeliefert sein, wahrscheinlich wegen des ziemlich großen Volums der Lösung bei diesem Versuche.

Die Reaktion verläuft bei Sauerstoffmangel anders wie bei Sauerstoffüberschuß. Die gleichzeitig erfolgende Oxydation des HBr verbraucht Sauerstoff in ziemlicher Menge; der sich aufdrängende Gedanke, daß diese Vorgänge miteinander verknüpft seien, wird durch die Betrachtung bestärkt, daß, trotzdem die Gesamtbelichtungsdauer bei den einzelnen Versuchen um 0,5—5′ länger währte als die Reaktionszeit, der HBr-Wert auffällig konstant blieb. Man muß daraus schließen, daß eine Oxydation des HBr in der Hauptsache nur während der Bromierung stattfindet.

Belichtet man erheblich länger, so färbt sich das Reaktionsgemisch gelb. Diese Farbe verschwindet beim Auswaschen wieder.

Um den Sauerstoffmangel aufzuheben, wurde von nun ab auch durch das untere Einleitungsrohr während der Reaktion ein langsamer Gasstrom geleitet, der abgestellt wurde, wenn das Brom verschwunden war. So wurde Versuch 29 erhalten, der trotz des wieder ziemlich großen Volums der Lösung tadellos mit den früheren Versuchen übereinstimmt. Hierbei ist der Bz_k-Wert höher als bei den Versuchen 13—17. Danach ist es sichergestellt, daß sich das Brom beim Stehen irgendwie verändert; wodurch, konnte nicht ermittelt werden. Bei Versuchen in Luft machte sich diese Veränderung schon nach zwei Tagen durch Herabsetzung der Ausbeute bemerkbar (vgl. Versuche 4 und 5), bei den Versuchen in Sauerstoff dauerte es viel länger.

Einfluß von Konzentration und Temperatur.

Zur Ermittlung des Einflusses der Bromkonzentration wurden je zwei Versuche mit 4%igen und 1%igen Bromlösungen angestellt. Bisher enthielt die Lösung immer 2% Brom.

Nr.	Br	To	Konz.	Z	z	HBr	Bz	K	Bz_k
30.	0,3558	9	4%	9′	7′	91,7%	106,5%	– 7,9	98,6%
31.	0,2811	7	4%	10′	8′	90,6%	107,4%	– 8,9	98,5%
32.	0,2662	27	1%	—	—	80,6%	108,4%	– 18,4	90,0%
33.	0,2348	23,5	1%	22′	20′	89,9%	107,7%	– 9,6	98,1%
34.	0,2185	22	1%	23′	21′	91,3%	106,7%	– 8,3	98,4%

Der Einfluß der ziemlich erheblichen Konzentrationsänderungen liegt, außer bei Versuch 32, der ganz herausfällt, innerhalb der Versuchsfehler. Daher ist die Volumbestimmung des Toluols durch Abmessen in einem Meßzylinder genau genug.

Ferner wurden, um den Einfluß der Temperatur zu ermitteln, Versuche bei 9,5—10° und 25° angestellt. Um bei den Versuchen bei tieferer Temperatur das Beschlagen des Quarzfensters des Thermostaten zu verhindern, wurde ein getrockneter Luftstrom dagegen geblasen. In folgender Tabelle bedeutet t die Temperatur.

Nr.	Br	To	t	Z	z	HBr	Bz	K	Bz_k
35.	0,2014	10	9,5—10°	30′	ca. 27′	74,2%	121,4%	– 24,5	96,9%
36.	0,2066	10,5	9,5—10°	25′	ca. 22′	68,0%	127,4%	– 30,4	97,0%
37.	0,2592	13	25°	9′	7′	89,4%	103,1%	– 10,1	93,0%
38.	0,2665	13,5	25°	13′	11′	88,8%	97,7%	– 10,7	87,0%

Temperaturerniedrigung drückt die Benzylbromidausbeute etwas herab. Bei höherer Temperatur verläuft die Reaktion unregelmäßig,

wahrscheinlich, weil infolge der großen Reaktionsgeschwindigkeit der zur Konstanz der Ausbeute nötige O_2 nicht schnell genug nachgeliefert werden kann. Die übliche Temperatur von 15° wurde weiterhin beibehalten.

Versuche mit Zusätzen.

Wasser. Das Toluol wurde mit Wasser gesättigt durch Destillieren mit Wasser im Sauerstoffstrom, bei einigen Versuchen auch im Luftstrom. Das Destillat wurde durchgeschüttelt und das Toluol nach dem Absitzen herauspipettiert. Das Brom zu diesen Versuchen war dasselbe Präparat wie bei den Versuchen 13—17, also nicht vorher destilliert. Als Lichtquelle diente die mit 18,5 Amp. und 38 Volt brennende Eisenbogenlampe in 73 cm Abstand.

Nr.	Br	To	Gas	Z	z	HBr	Bz	K	Bz_k
39.	0,1975	10	O_2	20′	13,5′	83,7%	112,9%	− 15,5	97,4%
40.	0,2420	12	„	20′	11—12′	78,4%	114,0%	− 20,5	93,5%
41.	0,3314	12	„	5′	3,25′	96,6%	85,4%	− 3,2	82,2%
42.	0,3448	17	„	10′	7′	93,4%	101,2%	− 6,3	94,9%
43.	0,2586	13	Luft	10′	5,5′	96,3%	97,2%	− 3,5	93,7%
44.	0,2543	11,5	„	10′	3′	97,6%	97,3%	− 2,3	95,0%

Man sieht also, daß Feuchtigkeit bei Anwesenheit von Sauerstoff die Seitenkettenausbeute vermindert und die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht (man vgl. Versuche 13—17), analog dem Befund von Cohen und seinen Mitarbeitern.[6]) Bei Gegenwart von Luft ist dieserEinfluß weniger ausgeprägt (vgl. Versuche 18—21).

Sehr merkwürdige Ergebnisse erhielten wir, als wir das Toluol nicht nur mit Feuchtigkeit sättigten, sondern noch eine geringe Menge von Wasser im Überschuß hinzufügten. Die beiden folgenden Versuche waren in Sauerstoff angestellt. W bedeutet die Menge des überschüssigen Wassers in Kubikzentimeter, abgemessen mit einer kleinen Meßpipette.

Nr.	Br	To	W	Z	z	HBr	Bz	K	Bz_k
45.	0,3194	16	0,16	—	130′	87,1%	106,0%	− 12,3	93,7%
46.	0,1706	8,5	0,08	—	90′	87,0%	93,2%	− 12,4	80,8%

Addiertes Brom war fast nicht vorhanden; bei Versuch 45 1,74%, bei Versuch 46 2,5% unter der Annahme, daß Toluolhexabromid $C_7H_8Br_6$ entstanden war.

Es zeigte sich, daß durch den geringen Wasserüberschuß die Seitenkettenausbeute etwas, die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark

herabgesetzt worden war. Um festzustellen, ob dieser Einfluß auch bei Gegenwart von Luft zur Geltung kam, wurden folgende Versuche angestellt.

Nr.	Br	To	W	Z	z	HBr	Bz	K	Bz_k
47.	0,2006	10	0,1	11′	3,5′	96,7 %	85,3 %	− 3,1	82,2 %
48.	0,2660	13	0,13	10′	4′	96,1 %	95,2 %	− 3,7	91,5 %
49.	0,4075	20	2,0	10′	6′	98,5 %	98,1 %	− 1,4	96,7 %

Es ist sehr merkwürdig, daß bei Gegenwart von Luft überschüssiges Wasser die Reaktionsgeschwindigkeit fast gar nicht beeinflußt.

Nach Burgess und Chapman[49]) setzen bei der photochemischen Chlorwasserstoffbildung aus Chlorknallgas geringe Spuren von Stickstoffverbindungen im Sperrwasser die Reaktionsgeschwindigkeit außerordentlich herab. Es wurden einige analoge Versuche über die Photobromierung von Toluol bei Gegenwart von überschüssigem Wasser, das aber noch 0,1 % Ammoniumsulfat enthielt, bei Anwesenheit von Luft angestellt. In folgender Tabelle bedeutet W_n die Menge der Ammoniumsulfatlösung in Kubikzentimeter.

Nr.	Br	To	W_n	Z	z	HBr	Bz	K	Bz_k
50.	0,1898	9,5	1	20′	13 −15′	99,6 %	77,7 %	—	77,7 %
51.	0,4091	20	2	—	20′	98,7 %	79,6 %	− 1,3	78,3 %

Additionsverbindungen wurden nicht gefunden. Es zeigte sich, daß auch hier geringe Mengen von Stickstoffverbindungen die Reaktionsgeschwindigkeit, aber auch die Ausbeute, erheblich herabsetzten.

Äthylazetat. Wegen des spektralen Verhaltens von Br in Äthylazetat (s. S. 38) wurden einige Versuche mit Äthylazetatzusätzen gemacht. Im sichtbaren Spektrum war hier nach den Erfahrungen von Bruner und Czarnecki[50]) eine sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten. Es erschien aber möglich, daß die Geschwindigkeit in dem Gebiete von 300 $\mu\mu$, wo die Absorption von Br im Äthylazetat außerordentlich groß ist, zunehmen würde. Ferner war nach Bruner und Dłuska und Bruner und Vorbrodt[53]) eine Abnahme der Seitenkettenausbeute zu erwarten. Das Br zu diesen Versuchen war vorher destilliert worden. Als Gas diente, wenn nichts Besonderes angegeben ist, Sauerstoff. Als Lichtquelle gebrauchten wir die Eisenbogenlampe, bei Versuch 56 auch den Mg-Funken.

Versuch 52. 0,2542 g Br, 6,5 ccm Toluol, 6,5 ccm Äthylazetat. Nach einstündiger Belichtung ohne Kondensor hatte die Brommenge noch nicht merklich abgenommen; daher wurde eine Quarzlinse von 7 cm Brennweite eingesetzt und noch 3 Stunden weiter bestrahlt. Auch jetzt war die Mischung noch nicht heller geworden. Die Titration des noch vorhandenen Br ging durch einen Unfall verloren.

Bei den nächsten drei Versuchen wurden nur 2 Volumprozente Äthylazetat zugesetzt. Belichtet wurde ohne Kondensor. Die Korrektur K wurde genau so berechnet wie früher.

Nr.	Br	To	Äthylaz.	z	HBr	Bz	K	Bz_k
53.	0,3259	16,5	0,33	75′	67,1%	128,4%	− 31,3	97,1%
54.	0,3851	19,5	0,39	ca. 85′	82,3%	108,1%	− 16,8	91,3%
55.	0,2643	13,5	0,26	50′	69,5%	116,2%	− 29,0	87,2%

Das Gemisch war bei allen Versuchen nach dem Verbrauche des Br gelb und trübe.

Die Versuche zeigen, wie zu erwärten war, eine Abnahme von Seitenkettenausbeute und Reaktionsgeschwindigkeit schon bei geringen Zusätzen bei Äthylazetat. Die Sauerstoffaufnahme wird aber anscheinend wenig beeinflußt. Dies ist aus der erheblichen Größe von K zu erkennen.

Es wurde nun noch versucht, ob die Lichtempfindlichkeit in dem Gebiete der stärksten Absorption von Br in Äthylazetat größer ist. Hierbei konnte nur Mg-Funkenlicht verwendet werden. Das Licht wurde durch den Quarzdoppelkondensor, ohne Vorschaltung von Prisma und Filter, auf den Apparat geworfen. Der Primärstrom am Induktor betrug 10 Amp.

Versuch 56. Es wurden gleiche Teile Toluol und Äthylazetat durch etwas Br schwach gefärbt und in Luftatmosphäre 2 Stunden belichtet. Hierbei trat keine merkliche Abnahme der Farbe ein. Nun wurden 2 ccm von dem Reaktionsgemisch herauspipettiert und das Br darin mit n/20 $Na_2S_2O_3$ titriert; es wurden hierzu 0,80 ccm gebraucht. Nach einer weiteren 3stündigen Bestrahlung mit Mg-Licht brauchten 2 ccm 0,77 ccm $Na_2S_2O_3$. Zum Vergleich ließen wir nun noch 2 Stunden lang das Licht des Eisenbogens (mit Doppelkondensor) einwirken. Dann wurden 0,48 ccm gebraucht. Danach nimmt die Lichtempfindlichkeit mit der Absorption nicht wesentlich zu.

Oxydierende Eigenschaften des entfärbten Gemisches.

Bei einem mit Eisenlicht angestellten Versuch war von früheren Experimenten her trotz sorgfältigen Ausspülens im oberen Teile des Apparates etwas KJ zurückgeblieben, das beim Einsaugen der Natriumazetatlösung mit heruntergespült wurde. Beim Umschütteln nach vollständigem Verbrauch des Broms wurde die Toluolschicht durch ausgeschiedenes J violett gefärbt. Es wurde daraufhin noch mehr KJ zugesetzt und das Jod titriert.

Versuch 57. 0,3382 g Br, 17 ccm Toluol. Zur Titration wurden 0,83 ccm 0,0491-n. $Na_2S_2O_3$ verbraucht, entsprechend 0,00033 g Sauerstoff. Mit Sauerstoff gesättigtes Toluol allein machte aus KJ kein J frei.

Eine derartige oxydierende Wirkung des photobromierten Gemisches haben schon Bruner und Czarnecki[51]) bei geringen Jodzusätzen, aber bei Gegenwart von Luft erhalten, während sie ohne J diese Erscheinung nicht beobachten konnten.

Auch bei den im Licht bei Gegenwart von Sauerstoff entfärbten Lösungen von Brom in Hexan waren oxydierende Eigenschaften zu beobachten. Z. B. wurden bei Versuch 107 (s. S. 59) 0,3 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$ verbraucht.

Sauerstoffaufnahme und Bromwasserstoffoxydation.

Nach dem Vorbild von Bruner und Łahocinski[52]) wurden Versuche über die Menge des bei der Reaktion verbrauchten Sauerstoffes angestellt. Während aber Bruner und Łahocinski sich damit begnügten, die Tatsache der Sauerstoffaufnahme festzustellen, bestimmten wir außerdem noch die Menge des oxydierten HBr.

Die Versuche wurden, wie bei den genannten Autoren, in der Bunteschen Gasbürette ausgeführt. In die mit O_2 gefüllte Bürette wurde im Sauerstoffstrom destilliertes Toluol eingeführt und durch Schütteln vollkommen mit dem Gas gesättigt. Dann wurde eine bestimmte Menge einer 9,09 %igen Lösung von Br in Benzol durch den Einfülltrichter hineingebracht und dieser mit etwas Toluol dreimal nachgespült. Diese Operation wurde bei ganz schwachem Licht ausgeführt. Nun wurde noch einige Male durchgeschüttelt, unter geringem Überdruck O_2 in die Bürette nachgefüllt und durch kurzes Öffnen des oberen Hahnes Atmosphärendruck hergestellt. Die Bürette wurde dann wagerecht gestellt und unter öfterem Schütteln durch Bestrahlen mit einer 16-kerzigen Glühlampe im

mittleren Abstand von 60 cm das Br zur Reaktion gebracht, was $^1/_2$ bis 1 Stunde dauerte. Das photobromierte Gemisch war bei allen Versuchen gelb und trübe. Dann wurde das Niveaurohr mit der Bürette verbunden und mit Wasser gefüllt, durch das längere Zeit O_2 geleitet worden war. Nachdem weiterhin etwa 10 ccm Wasser unter Vermeidung von Lufteintritt in die Bürette gebracht waren, wurde zur Absorption des HBr einige Zeit durchgeschüttelt. Zur Ablesung des Gasvolums durfte man die Flüssigkeit in beiden Röhren nicht gleich hoch einstellen, sondern mußte die geringere Dichte der Toluolschicht in der Bürette in Rechnung ziehen. Wenn h ihre Höhe ist, bei einer Dichte von 0,85, so mußte die Flüssigkeit beim Gleichgewicht auf der Toluolseite um $h - 0{,}85\ h = 0{,}15\ h$ höher stehen. Dabei konnte die Dichteänderung, die das Toluol durch das gelöste Benzylbromid erfuhr, vernachlässigt werden, weil die hierdurch verursachten Fehler z. B. denen gegenüber, die beim Einfüllen der Bromlösung durch Verdampfen von Br entstanden, nicht ins Gewicht fielen. Eine andere Korrektur bei der Ablesung mußte für den Wasserdampfdruck angebracht werden, weil das Gas nur am Schluß der Messung feucht war. Bürette und Niveaurohr wurden sodann in einen kleinen Scheidetrichter entleert und mehrmals ausgespült. In der wässerigen Schicht wurde nach Trennung von Toluol der HBr titriert.

In folgender Tabelle bedeutet Br die zugesetzte Brommenge, To das Volum des Toluols, b den Barometerstand, t die Temperatur, v den direkt abgelesenen (mit Korrektur für Wasserdampfdruck), v_0 den auf Normalbedingungen reduzierten Sauerstoffverbrauch, Br_b die Brommenge, die ohne Oxydation als HBr gefunden worden wäre (gleich der halben zugesetzten Brommenge), Br_g die wirklich gefundene Menge und △ Br die Differenz dieser beiden Werte, entsprechend der Menge des oxydierten Br.

Nr.	Br	To	b	t	v	v_0	Br_b	Br_g	△ Br
58.	0,1815	10	760	24,0°	12,2	11,2	0,0908 g	0,0640 g	0,0268 g
58.	0,3630	20	759	25,0°	24,3	22,2	0,1815 „	0,1214 „	0,0601 „
60.	0,3630	20	756	23,5°	24,4	22,3	0,1815 „	0,1336 „	0,0479 „

Macht man die Annahme, daß die Reaktion nach folgendem Schema vor sich geht:

$$2\,C_7H_8 + 2\,HBr + O_2 = 2\,C_7H_7Br + 2\,H_2O\ ,$$

so berechnet sich bei Versuch 58 ein Verbrauch von 3,8 ccm O_2 bei Normalzustand, bei 59 ein solcher von 8,4 ccm und bei 60 ein solcher von 6,7 ccm O_2, während wirklich absorbiert worden sind: 11,2, 22,2 und 22,3 ccm, also mehr als das Doppelte. Hierüber wird weiterhin noch zu sprechen sein.

In dem photobromierten Gemisch ließen sich phenolartige Körper nachweisen. Das Toluol-Benzylbromidgemisch der Versuche 59 und 60 wurde mit verdünnter KOH ausgeschüttelt. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure roch diese Lösung phenolartig und gab mit Bromwasser einen dicken Niederschlag, was ja eine charakteristische Phenolreaktion ist. Nach dem Ausäthern und Verdampfen des Äthers blieben einige intensiv nach Phenol und Kresol riechende Öltropfen zurück, die allerdings nur eine schwache Eisenchloridreaktion gaben. Für eine genauere Untersuchung war die erhaltene Menge zu klein.

An dieser Stelle sei daran erinnert, daß sich auch bei der Belichtung von Toluol mit HBr und O_2 wahrscheinlich phenolartige Stoffe bilden (S. 42 u. 44).

Reaktionsgeschwindigkeit.

Der regelmäßige Verlauf der Versuche 13—17 und 26—29, wobei die Reaktion fast immer gleich lange dauerte, ließ es als möglich erscheinen, daß eine Messung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Anwesenheit von reinem Sauerstoff zu übereinstimmenden Werten führen würde. Versuche, die Reaktion spektralphotometrisch zu verfolgen, gelangen wegen der Lichtschwäche des benutzten Nernst-Königschen Spektralphotometers nicht. Daher wurde die Abnahme der Bromkonzentration durch Titration bestimmt. Der hierzu benutzte Apparat war fast derselbe wie bei den Ausbutebestimmungen, nur hatte der Stöpsel des Gefäßes (hier ein rundes Glasgefäß von 11 cm Länge und 3,5 cm Durchmesser) noch eine dritte Öffnung zum Herauspipettieren von je 2 ccm der Lösung. Das Toluol wurde vorher mit O_2 durch mehrstündiges Durchleiten völlig gesättigt; auch während der Versuche wurde ständig O_2 eingeleitet. Die erhaltenen Ergebnisse waren aber nicht reproduzierbar; vielleicht, weil ein Eindringen von Feuchtigkeit doch nicht ganz ausgeschlossen war. Die Reaktion zeigte den gleichen autokatalytischen Verlauf wie bei den Versuchen ohne Jodzusatz von Bruner und Czarnecki, außerdem war bei gleicher Lichtstärke die Geschwindigkeit sehr verschieden. Als Beispiel diene folgender Versuch.

Versuch 61. 30 ccm Toluol, ca. 0,8 g Br. 5kerzige Glühlampe in 2 m Abstand.

Zeit in Minuten	ccm ca. n/50 $Na_2S_2O_3$
0	32,19
30	31,22
61	24,89
91	3,31

Hier tritt der beschleunigte Verlauf der Reaktion nach 61 Minuten ein.

Bei zwei Versuchen trat eine eigenartige Erscheinung auf: bei Beginn der Reaktion nahm nämlich der Titer der Brom-Toluollösung nicht ab, sondern zu.

Versuch 62. 40 ccm Toluol, ca. 2 g Br. Lichtquelle 16kerzige Glühlampe in 50 cm Abstand.

Zeit in Minuten	n/20 $Na_2S_2O_3$
0	16,69
20	17,22
90	17,25
120	17,50
170	17,41
210	17,35
310	17,05

Versuch 63. 30 ccm Toluol, 0,8 g Br. Lichtquelle: 16kerzige Glühlampe in 2 m Abstand.

Zeit in Minuten	n/50 $Na_2S_2O_3$
0	19,00
36	19,78
56	19,60
119	12,80
136	8,31
151	4,60
166	2,45

Die Vermehrung des Titers ist unzweifelhaft durch Sauerstoffaufnahme hervorgerufen.

Messung der Ausbeute in verschiedenen Spektralbezirken.

Da anzunehmen war, daß bei den folgenden Versuchen mit monochromatischem Licht die Reaktionsgeschwindigkeit zum Teil klein sein würde, so wurde ein Blindversuch ohne Licht angestellt, um den Einfluß der Dunkelreaktion festzustellen.

Versuch 64. 0,1349 g Br, 7 ccm Toluol. Es wurde sowohl durch das Reaktionsgemisch wie durch die Nebenleitung ein langsamer Sauerstoffstrom geleitet. Nachdem das Gemisch 40 Stunden bei 15° gestanden hatte, wurde das noch vorhandene Brom mit Thiosulfat titriert. Dazu wurde das Reaktionsgemisch mit KJ versetzt, in ein verschließbares Gefäß gespült und der Apparat mit Wasser und Toluol ausgewaschen. Nach kräftigem Umschütteln wurde, zuletzt unter Stärkezusatz, auf Farblosigkeit titriert. Verbraucht wurden 30,37 ccm 0,0491-n. $Na_2S_2O_3$, entsprechend 0,1191 g Br = 88,2% der eingewogenen Menge, wobei sicher noch ein Teil des verschwundenen Broms durch den Sauerstoffstrom fortgeführt worden ist. Da die Versuche mit farbigem Licht aber, wie sich später herausstellte, selten länger als 1 Stunde dauerten, war ein Einfluß der Dunkelreaktion nicht zu befürchten, weil in 40 Stunden nur 11,8% Brom verschwunden waren.

Die Versuche wurden ganz wie früher angestellt. Die Lichtquelle stand in einem großen, lichtdichten Kasten; an einer Öffnung desselben war das Lichtfilter angebracht, eventuell unter Vorschaltung des Quarzkondensors. Bei jeder Farbe wurde, wenn möglich, mit verschiedenen Lichtstärken gearbeitet. Es zeigte sich nämlich, daß in einigen Fällen bei hoher Lichtstärke ein Abfall der Seitenkettenausbeute eintrat (s. Versuche 70, 79 und 80). In der Tabelle auf S. 56 sind die Ergebnisse der Messungen enthalten. Bei den Versuchen 74—76, wo mit Nernstlampe gearbeitet wurde, wurde das Bild eines Nernststiftes mit Hilfe des Kondensors und einer Zylinderlinse auf den Apparat projiziert. Um Rot zu absorbieren, wurde die $CuSO_4$-Lösung eingeschaltet. Sie zirkulierte ständig durch eine Zelle der Küvette und wirkte so als Kühlflüssigkeit. Die Triphenylmethanlösung wurde in eine besondere Glasküvette von ca. 1 cm Dicke gefüllt.

In der Tabelle bedeutet Br wieder die Brommenge, To die Toluolmenge, λ die Wellenlänge, Z die Gesamtbelichtungszeit, z die Zeit, in der Entfärbung eintrat, HBr die Bromwasserstoffmenge, Bz das direkt gefundene Benzylbromid, K die Korrektion, Bz_k die korrigierte Benzylbromidmenge. E ist der Wattverbrauch der Lampe,

l ihr Abstand, unter F findet sich die Farbe des Gemisches nach der Reaktion. g bedeutet gelb, sg schwachgelb, tg tiefgelb, gt gelb und trübe.

Nr.	Br	To	λ	E	l	F.	Z	z	HBr	Bz	K	Bz_k
65.	0,3288	16,5	579[53])	320	22	—	25′	20′	85,8%	111,7%	− 13,5	98,2%
66.	0,2809	14	,,	320	22	sg	—	—	76,6%	120,1%	− 22,2	97,9%
67.	0,2982	15	,,	195	22	—	58′	50′	84,5%	111,5%	− 14,7	96,8%
68.	0,2498	12,5	,,	182	22	—	78′	69′	79,4%	116,0%	− 19,6	96,4%
69.	0,2366	12	546	600	22	g	8′	6′	90,7%	—	—	—
70.	0,2502	13	,,	225	22	tg	21′	19′	91,9%	103,0%	− 7,7	(95,3%)
71.	0,3252	16,5	,,	227	22	tg	17′	15′	90,4%	106,9%	− 9,1	97.8%
72.	0,3952	20	,,	126	22	tg	26′	24′	92,1%	105,2%	− 7,5	97,7%
73.	0,2307	11,5	,,	126	31	sg	30′	?	81,7%	114,5%	− 17,4	97,1%
74.	0,2588	13	490[54])	—	—	gt	40′	40′	90,2%	106,8%	− 9,3	97,5%
75.	0,2725	14	,,	—	—	—	45′	45′	83,2%	112,6%	− 16,0	96,6%
76.	0,2413	12	,,	—	—	—	50′	45′	92,8%	103,7%	− 6,8	96,9%
77.	0,2980	15	436	119	22	g	48′	42′	90,6%	106,0%	− 8,9	97,1%
78.	0,2890	14,5	,,	128	22	g	40′	38′	91,6%	105,6%	− 8,0	97,6%
79.	0,3243	16,5	,,	320	22	g	17,5′	16,5′	89,0%	102,7%	− 10,4	(92,3%)
80.	0,3221	16,5	,,	315	22	g	18′	16′	85,7%	103,6%	− 13,6	(90,0%)
81.	0,2693	13,5	,,	126	31	g	51′	49′	90,7%	105,8%	− 8,8	97,0%
82.	0,2650	13,5	,,	118	31	g	46,5′	44′	89,0%	107,6%	− 10,4	97,2%
83.	0,2025	10,5	405[55])	245	22	g	65′	60′	89,0%	108,0%	− 10,4	97,6%
84.	0,1983	10	,,	250	22	g	—	70′	86,7%	109,1%	− 12 6	96,5%
85.	0,2703	13,5	,,	175	22	—	—	100′	89,6%	107,2%	− 9,9	97,3%
86.	0,3102	15,5	,,	173	22	—	—	78′	86,7%	109,6%	− 12,6	97,0%
87.	0,2520	12,5	366	250	22	tg	—	60′	68,4%	124,3%	− 30,0	(94,3%)
88.	0,2425	12,5	,,	250	22	tg	—	50′	75,5%	112,7%	− 23,3	(89,4%)
89.	0,2524	12,5	,,	180	22	g	—	120′	92,0%	103,7%	− 7,6	(96,1%)
90.	0,3064	15,5	,,	173	22	tg	90′	70′	71,3%	122,7%	− 27,3	(95,4%)
91.	0,2113	11	{324,7 u. 15 A. [56])}			—	—	180′	84,0%	111,8%	− 15,2	96,6%
92.	0,2172	11	327,4 35 V.			—	—	210′	83,6%	112,8%	− 15,6	97,2%

Bei der Betrachtung der Bz_k-Werte ergibt sich, daß sie über den ganzen untersuchten Spektralbezirk hin konstant sind. Eine Ausnahme bilden die eingeklammerten Werte; bei den Versuchen 79 und 80 ist wahrscheinlich der zur Konstanz der Ausbeute nötige Sauerstoff vorzeitig verbraucht worden, weil vermutlich bei der hohen Lichtstärke die Reaktionsgeschwindigkeit zu groß war. Mit der Wellenlänge 366 wurden durchweg etwas niedrigere Ausbeuten bei recht geringer Reaktionsgeschwindigkeit erhalten. Vielleicht hätte man hier durch weitere Verringerung der Lichtstärke die höheren Ausbeutewerte der anderen Spektralbezirke erreichen können. Diese Versuche wurden leider durch einen Defekt an der Quecksilberlampe vorläufig unmöglich gemacht. Versuch 88 dürfte durch einen Fehler entstellt sein.

Die Konstanz der Ausbeute im ganzen untersuchten Spektralbezirk zeigt, daß in dieser Hinsicht die blauen Strahlen keine spezifische Wirkung ausüben, wie sie Plotnikow für die Reaktionsgeschwindigkeit annimmt.[57])

Es war nun noch der Verlauf der Reaktion im kurzwelligeren Ultraviolett zu untersuchen.

Versuch 93. $\lambda = 270—300$ (Mg-Funken). Br = 0,2042, To = 10,5 ccm, Primärstrom am Induktor 17,5 Amp., Primärspannung ca. 27 Volt. Die Funkenlänge betrug etwa 4 mm. Es wurde $3^1/_2$ Stunden lang belichtet, dann blieb das Gemisch über Nacht ($12^1/_2$ Stunden) im Dunkeln stehen und wurde am folgenden Tage noch $6^3/_4$ Stunden weiter bestrahlt, also im ganzen etwa 10 Stunden. Es war, nach der Tiefe der Bromfarbe zu urteilen, keine merkliche Reaktion eingetreten. Wie üblich wurde Natriumazetatlösung eingesaugt, dann aber KJ hinzugefügt und das noch vorhandene Br mit 0,0491-n. $Na_2S_2O_3$ titriert. Der Apparat wurde mit Toluol ausgespült. Da durch den Sauerstoffstrom bei der langen Dauer des Versuches merkliche Brommengen in das Natronkalkrohr mitgerissen worden sein konnten, wurde dessen Inhalt nach Versetzen mit HCl und KJ mit $Na_2S_2O_3$ titriert. Eine Bestimmung des HBr war hierbei natürlich nicht möglich.

Der Gefäßinhalt verbrauchte 41,93 ccm, der Inhalt des Natronkalkrohres 0,63 ccm $Na_2S_2O_3$, entsprechend 0,1669 g Br. Verschwunden waren also 0,0373 g, entsprechend 18,3 %. Die Lichtempfindlichkeit der Reaktion im Bezirk von 270—300 $\mu\mu$ ist demnach sehr gering.

Im Toluolrückstand wurden 0,0027 g Br als Bz gefunden.

Versuch 94. $\lambda = 250$ und 255 $\mu\mu$ (Zn-Funken). 0,2513 g Br, 13 ccm Toluol. Der Primärstrom betrug 15 Amp., die Primärspannung 60 Volt. Im Thermostaten war kein Wasser, um eine eventuelle Lichtschwächung durch Absorption zu verhindern. Durch das Reaktionsgemisch wurde kein Sauerstoff geleitet, das Toluol war vorher mit Sauerstoff gesättigt worden.

Beim Belichten nahm die Farbstärke des Br anscheinend nicht ab, bis nach 5 Stunden ganz plötzlich eine Reaktion eintrat. Das Brom verschwand innerhalb von 10 Minuten.

Erhalten wurden 83,0 % HBr, 111,5 % Bz. Die Korrektur war — 16,1, daraus ergibt sich für Bz_k 95,4 %.

Versuch 95. $\lambda = 250$ und 255 $\mu\mu$. 0,2493 g Br, 12,5 ccm Toluol. Die Stromverhältnisse waren dieselben wie beim vorigen Versuch. Es wurde $7^1/_4$ Stunde belichtet, ohne daß die Farbe des Reaktionsgemisches sich merklich aufgehellt hätte; aber am anderen Morgen war das Br verschwunden.

Erhalten wurden 84,1 % HBr, 112,5 % Bz. Die Korrektur war — 15,1; daraus ergibt sich für Bz 97,4 %.

Die bei den letzten Versuchen auftretende Reaktion war höchstwahrscheinlich nicht direkt durch die Belichtung hervorgerufen worden. Dies ging außer aus den folgenden Versuchen am besten aus Versuch 70 hervor, wo die Reaktion über Nacht eintrat. Vielleicht war etwas Sauerstoff in Ozon übergegangen, das dann, wie bei Bruner und Łahozinski[58]), plötzlich die Reaktion verursachte.

Versuch 96. Zur Erzeugung des Funkenlichtes diente von jetzt an der Transformator, auf 10000 Volt geschaltet, mit 8 Platten. Die Lichtstärke war größer als früher. 0,1606 g Br, 8,5 cm Toluol. Nach 3 Stunden wurden 19,7 ccm 0,0981-n. $Na_2S_2O_3$ verbraucht, entsprechend 0,1545 g Br. Danach haben 3,7 % reagiert.

Versuch 97. $\lambda = 202 - 214\ \mu\mu$. 0,1985 g Br, 10 ccm Toluol. Das Gefäß tauchte nur etwa 1 cm in das Thermostatenwasser ein, um eine Lichtabsorption durch dasselbe zu verhüten und die Temperatur wenigstens annähernd auf 15° zu halten. Nach 4 Stunden war die Farbe des Br nicht abgeblaßt, das Gemisch war auch am nächsten Morgen nicht entfärbt.

Versuch 98. 0,1560 g Br, 8 ccm Toluol. Nach 3stündiger Belichtung wurden 19,27 ccm $Na_2S_2O_3$, entsprechend 0,1508 g Br verbraucht. Reagiert haben 3,3 %.

Man sieht also, daß die Lichtempfindlichkeit der Reaktion überraschenderweise unter 300 $\mu\mu$ praktisch aufhört. Wäre die Reaktionsgeschwindigkeit der Absorption von Brom-Toluollösungen (s. S. 38) proportional, so wäre zu erwarten, daß sie nach dem Ultraviolett zu ständig zunimmt. Dabei waren die Lichtstärken der verschiedenen Wellenlängen sicher recht erheblich, wie gelegentliche Versuche mit einem Zinksulfidschirm zeigten. Danach könnte es scheinen, als ob Plotnikows Annahme, daß der Sitz der Lichtempfindlichkeit am Anfang der Absorption liege, richtig wäre. Hiergegen sprechen aber die Ergebnisse der Versuche über die Photobromierung des Hexans, die, wie auf S. 39 erwähnt, aus dem Grunde angestellt wurden, weil Brom mit Hexan gar nicht oder nur in geringem Maße Additionsprodukte bildet. Die Versuche wurden folgendermaßen angestellt. Bei verschiedenen Wellenlängen wurden die Zeiten bestimmt, in denen eine 2 %ige Lösung von Brom in Hexan entfärbt war. Hierbei wurde genau so gearbeitet wie früher mit Toluol: Brom und Hexan wurden destilliert und während der Reaktion Sauerstoff durchgeleitet. Die Helligkeit des Lichtes wurde

bei 546, 436 und 366 $\mu\mu$ nach von Ladenburg[59]) an einer Quarzquecksilberlampe vorgenommenen Intensitätsmessungen — unter Berücksichtigung der Durchlässigkeit der Filter —, in den übrigen Fällen mit Hilfe der Schwärzung von Chlorsilberpapier geschätzt. Die so erhaltenen Werte waren, da es sich hier nur um orientierende Versuche handelte, genau genug. In folgender Tabelle bedeutet λ die Wellenlänge, I die Lichtstärke, Z die Zeit in Minuten, nach deren Verlauf das Brom verschwunden war.

Nr.	λ	I	Z
99.	546	ca. 2	ca. 30
100.	436	ca. 1	40
101.	436	,,	40
102.	366	2	60
103.	366	2	70
104.	324,7 + 327,4	—	20
105.		—	60
106.	280—310	ca. 3	60
107.	280—310	,,	60
108.	250—254	ca. 10	65
109.	250—254	,,	69
110.	202—214	ca. 2	105
111.	202—214	,,	120

Die Tabelle zeigt, daß die Lichtreaktion von Brom auf Hexan, im Gegensatz zu der von Brom mit Toluol, auch bei den kürzesten zur Anwendung gebrachten Wellenlängen vor sich geht.

Das Minimum der Absorption gibt sich in keiner Weise zu erkennen. Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei ausdrücklich bemerkt, daß — nach Analogie der Absorptionskurve von Brom in Chlorkohlenstoff — unter unseren Versuchsbedingungen auch im Minimum der Absorption praktisch völlige Absorption des auffallenden Lichtes durch die Bromlösung angenommen werden muß.

Ausbeutebestimmungen wurden nicht gemacht; nur bei Versuch 101 wurde HBr und das substituierte Br (durch Kochen mit alkoholischem Na) bestimmt. Erhalten wurden 84,7 % HBr und 111,9 % substituiertes Br. Die HBr-Oxydation findet also auch hier statt. Nach der Reaktion war das Produkt meist gelb und trübe, wie es bei Toluol auch gewesen war. Die Dunkelreaktion war selbst nach mehreren Tagen nur unbedeutend.

Theoretische Betrachtungen.

Die bei der Untersuchung der Photobromierung des Toluols erhaltenen Ergebnisse sind so mannigfaltig, daß es bis jetzt nicht möglich ist, eine Theorie über den Verlauf der Reaktion aufzustellen

Einiges läßt sich aber immerhin sagen. Vor allem kann man sich ein Bild über die Ursache der verschiedenen Lichtempfindlichkeit der Bromlösungen in Äthylazetat, Toluol und Hexan machen.

Brom in Äthylazetat ist nach S. 33f. stark solvatisiert. In Äthylazetat ist die Bromierung des Toluols, wie sich besonders aus Versuch 56 ergibt, nicht lichtempfindlich. Daher kann das Solvatbrom, wenigstens in diesem Falle, nicht lichtempfindlich sein, und es läßt sich die Hemmung der Lichtreaktion durch Zusatz assoziierender Lösungsmittel von diesem Gesichtspunkt aus verstehen.

Brom in Hexan ist gar nicht oder sehr wenig mit dem Lösungsmittel assoziiert und im ganzen untersuchten Absorptionsgebiet lichtempfindlich. Wir müssen also der freien, nicht solvatierten Brommolekel Lichtempfindlichkeit zuschreiben.

Brom in Toluol ist teilweise solvatiert. Das freie Brom absorbiert nach S. 39 vorzugsweise im sichtbaren Teil des Spektrums, demzufolge ist auch in diesem Teil des Spektrums starke Lichtempfindlichkeit vorhanden. Nach dem ultravioletten Teil des Spektrums hin tritt die Absorption des Solvatbroms und schließlich die des Toluols selbst mehr und mehr in den Vordergrund, und es bleibt immer weniger Licht für die Absorption der freien Brommolekeln übrig. Da nun letztere nach den obigen Ausführungen allein als lichtempfindlich anzusehen sind, so erklärt sich zwanglos das zuerst auffallende Verhalten der Brom-Toluollösungen, nämlich ihre nach dem Ultraviolett hin stark abnehmende Lichtempfindlichkeit.

Der von Bruner ausgesprochene Satz[10]), daß die verschiedenen Strahlen bei vollständiger Absorption nach Maßgabe ihrer Energie wirken, erweist sich demnach, in dieser Allgemeinheit wenigstens, als ungültig.

Die Solvation gibt vielleicht auch eine Erklärung für die sehr hohen Temperaturkoeffizienten der Licht- (1,82) und Dunkelreaktion (4,0) von Brom-Toluollösungen; denn ebenso wie nach Waentigs Beobachtungen an Jodlösungen ist auch hier zu erwarten, daß bei Temperatursteigerung die Solvation zurückgeht. Die hierdurch bedingte Konzentrationserhöhung des freien Broms könnte zu einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit führen.

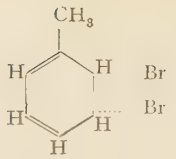
Weiterhin kann man als erwiesen ansehen, daß bei der Lichtreaktion sich zuerst ein Katalysator bildet, der dann das Brom auf das Toluol überträgt. Es ist nicht unmöglich, daß bei Sauerstoffmangel ein anderer Katalysator entsteht als bei Sauerstoff-

überschuß. Dafür spricht die Tatsache, daß bei Sauerstoffüberschuß die Seitenkettenausbeute wesentlich höher ist als bei Sauerstoffmangel; ferner der Umstand, daß die Nachwirkung nur bei Anwesenheit von Sauerstoff auftritt (nach Bruner und Łahozinski). Aus dem Ergebnis der Versuche 45—49, bei denen Toluol bei Luft- und Sauerstoffanwesenheit bei Gegenwart von Wasser bromiert wurde, scheint hervorzugehen, daß der Sauerstoffkatalysator durch Wasser zersetzt wird, der andere nicht. Vielleicht hängt damit die Tatsache zusammen, daß bei Sauerstoffüberschuß das Gemisch nach der Reaktion oft gelb aussieht und daß diese gelbe Farbe beim Umschütteln mit Wasser sofort verschwindet.

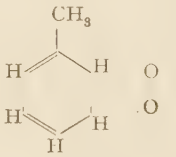
Es ist durch Nachweis der Bromwasserstoffoxydation und der Bildung von phenolartigen Körpern gelungen, den Verbleib wenigstens eines Teiles des bei der Reaktion verbrauchten Sauerstoffes festzustellen. Da Phenole bekanntlich sehr empfindlich gegen Brom sind, können sie während der Reaktion noch nicht in freiem Zustande entstanden sein, weil sie sofort bromiert worden wären. Wäre dies wirklich der Fall gewesen, so hätte beim Versetzen der wässerigen Lösung dieser Stoffe kein Niederschlag entstehen dürfen. Die Phenole können sich also erst durch Einwirkung von Wasser aus irgendwelchen Zwischenkörpern gebildet haben.

Nach Suida[60]) und anderen Autoren bilden sich bei der Belichtung aromatischer Kohlenwasserstoffe, die Methylgruppen enthalten, in Gegenwart von Sauerstoff Peroxyde. Das könnte nun auch bei den vorliegenden Versuchen der Fall gewesen sein (s. Versuch 57). Diese Peroxyde würden dann z. T. den Bromwasserstoff oxydieren und dabei in Stoffe übergehen, die sich mit Wasser in Phenole umsetzen. Zur Aufstellung einer Reaktionsgleichung müßte dieser Vorgang noch genauer untersucht werden. Ein ähnlicher Oxydationsvorgang dürfte sich auch beim Hexan abspielen (s. Versuch 107). Da nun die Oxydation des HBr bei der Photobromierung des Toluols auch im sichtbaren Spektrum auftritt, wo weder Toluol noch Sauerstoff absorbieren, und anscheinend während des Ablaufs der Lichtreaktion geschieht (s. Versuche 26—29), so muß man annehmen, daß die Peroxydbildung durch Brom optisch sensibilisiert wird. Es erscheint dies durchaus möglich, da ein solches Verhalten des Broms bei anderen Lichtreaktionen (z. B. bei der Umlagerung von stereoisomeren Säuren[61]) schon bekannt ist.

Da jetzt allgemein angenommen wird, daß bei der Halogensubstitution im Benzolkern zuerst Anlagerung des Halogens eintritt:



so ist es vielleicht nicht ausgeschlossen, daß das Additionsprodukt von Brom in Toluol mit dem eben formulierten Körper identisch ist. Vielleicht beruht dann die Wirkung des Sauerstoffes bei der Erhöhung der Benzylbromidausbeute darauf, daß er unter Peroxydbildung das Brom aus seiner Anlagerung teilweise verdrängt, etwa unter Bildung des folgenden Stoffes:



Ein solcher mit den Orthochinonen verwandter Körper würde möglicherweise die oft beobachtete Gelbfärbung erklären. Hieraus könnten auch die Phenole entstehen. Die Existenz derartiger Verbindungen könnte sich durch eine Veränderung des Absorptionsspektrum von Brom in Toluol beim Einleiten von Sauerstoff verraten. Der Nachweis einer solchen Änderung würde aber mit großen experimentellen Schwierigkeiten verbunden sein.

In diesem Zusammenhange möge erwähnt werden, daß das Absorptionsspektrum von photobromiertem Toluol einmal sofort nach der Entfärbung, dann 12 Stunden später, wo nach Bruner und Łahocinski die Nachwirkung, also auch der Katalysator, sicher verschwunden ist, aufgenommen wurde. Auf den Platten war aber kein Unterschied zu erkennen.

V. d. Laan[62]) hat die Tatsache der schon bei Anwesenheit von Luft auftretenden Bromwasserstoffoxydation (s. Versuche 1—7 und 18—21) nicht gekannt. Daher sind seine Ausbeutebestimmungen bei der Photobromierung des Toluols etwas zu hoch, weil er die Menge des substituierten Broms aus der erhaltenen Bromwasserstoffmenge berechnete.

Zusammenfassung.

1. Die Ausbeute an Benzylbromid (und auch an Bromtoluol) bei der Photobromierung des Toluols hängt von dem Sauerstoffgehalt des Reaktionsgemisches ab. Erstere ist um so größer, je mehr Sauerstoff anwesend ist.

2. Diese Ausbeute ist im ganzen Spektralbezirk zwischen 579 und 325 $\mu\mu$ praktisch konstant.

3. Die Ausbeute an Benzylbromid sinkt mit abnehmender Temperatur ein wenig und ist von nicht allzu großen Änderungen der Bromkonzentration und Lichtstärke unabhängig.

4. Der Sauerstoffverbrauch bei der Reaktion beruht auf einer Oxydation des Bromwasserstoffes, wobei das dadurch freigemachte Brom wieder substituierend wirkt, und auf einer Bildung von Phenolen, wahrscheinlich unter vorausgehender Entstehung von Peroxyden.

5. Das bei Anwesenheit von reinem Sauerstoff photobromierte Toluol und Hexan hat oxydierende Eigenschaften.

6. Wasserzusätze zum Brom-Toluolgemisch setzen die Reaktionsgeschwindigkeit in Luft wenig, in Sauerstoff stark herab.

7. Das Absorptionsspektrum des Broms ist in Tetrachlorkohlenstoff- und Hexanlösung selektiv, dem des Bromdampfes ähnlich, in Toluol, Benzol und Äthylazetat kontinuierlich.

8. Äthylazetatzusätze zur Brom-Toluollösung setzen Reaktionsgeschwindigkeit und Benzylbromidausbeute stark herab.

9. Unterhalb 400 $\mu\mu$ nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der Photobromierung des Toluols stark ab; von 300—202 $\mu\mu$ ist die Reaktion nicht mehr lichtempfindlich.

10. Die Photobromierung von Hexan ist von 546—202 $\mu\mu$ lichtempfindlich. — Eine Erklärung der Ergebnisse 8—10 gibt unter Berücksichtigung der in 7. erwähnten Absorptionsspektra die verschiedene Solvation des Broms in den drei Lösungsmitteln.

11. Es werden einige neue Filter für nahezu monochromatisches Licht angegeben.

12. Eine Anlage zur Erzeugung lichtstarker Funken wird beschrieben.

13. Es wird auf ein einfaches Verfahren zur Darstellung von Bromwasserstoffgas hingewiesen.

Leipzig, Mitte Dezember 1914, Physikalisch-chemisches Institut.

Anmerkungen.

1) Ein kurzer Auszug der Resultate wurde in einem Vortrag auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft zu Leipzig gegeben (Zeitschr. f. Elektroch. **20.** 543. 1914).

2) B. B. **18.** 606. 1885.

3) Wien. Monatsh. **8.** 303. 1887.

4) Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas **26.** 1. 1907. — Siehe auch Holleman: Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern (S. 84); hier auch Übersicht über ältere Arbeiten.

5) Ebenda **27.** 435. 1908.

6) Journ. Chem. Soc. **97.** 1623. 1910.

7) Zeitschr. phys. Chem. **78.** 293. 573. 1912.

8) Ebenda **79.** 641. 1912.

9) Bruner und Dłuska, Bull. de l'Acad. des Sc. Crac. **1907.** 693. — Bruner und Vorbrodt, ebenda **1909.** 221.

10) Bull. Ac. Cr. **1910.** 516.

11) Ebenda **1910.** 560.

12) Zeitschr. f. Elektroch. **19.** 555. 753. 885. 1913.

13) Matthews, Journ. Chem. Soc. **59.** 166. — Luther und Goldberg, Zeitschr. phys. Chem. **56.** 43. 1906; Zeitschr. f. wiss. Photogr. **4.** 61. 1906 — Slator, Zeitschr. phys. Chem. **45.** 540. 1903.

14) Zeitschr. phys. Chem. **4.** 430. 1889.

15) Ebenda **45.** 540. 1903.

16) Siehe S. 33.

17) Bull. Ac. Cr. **1909.** 225.

18) B. B. **12.** 1424. 1879.

19) Chem. Zentralbl. **1897.** II. 266.

20) Praxis des org. Chemikers. 10. Aufl. S. 149.

21) Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas **26.** 14. 1907.

22) Konstitution und Farbe, S. 227.

23) B. B. **17.** 1675. 1884.

24) Ebenda **39.** 4056. 1906.

25) Ber. d. kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. **1912.** 220.

26) Zeitschr. f. Elektroch. **19.** 389. 1913.

27) Bull. Ac. Cr. **1910.** 552.

28) Baker, Journ. Chem. Soc. **91.** 1494. 1907.

29) Läßt sich durch Blauglas ganz entfernen.

30) Nach Winther.

31) Phys. Zeitschr. **5.** 529. 1904.

32) Diese Lösung hält sich etwa einen Monat, dann tritt Zersetzung ein unter Bildung von Kristallen, wahrscheinlich Tetramethyldiamidobenzophenon.

33) Zweckmäßig immer frisch herzustellen.

34) M. Boll, Compt. rend. **156.** 631. 1913.

35) Warburg, Ber. d. kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. **1911.** 747.

36) Zeitschr. phys. Chem. **68.** 513. 1910.

37) Journ. Am. Chem. Soc. **31.** 26.

38) Zeitschr. phys. Chem. **73.** 200. 1910.

39) Ebenda **38.** 705. 1901.

40) Joseph und Jinendradasa, Journ. Chem. Soc. **99.** 274. 1911.

41) Schützenberger, B. B. **6.** 71. 1873. — Mc Intosh, Journ. Chem. Soc. **87.** 784. 1905.

42) Plotnikow, Zeitschr. f. Elektroch. **19.** 211. 1913.

43) Hantzsch und Denstorff, Lieb. Ann. **349.** 4. 1906.

44) Zeitschr. phys. Chem. **79.** 357. 1912.

45) Bull. Ac. Cr. **1909.** 221.

46) B. B. **46.** 1304. 1913. — Eckert und Pummerer machen (Zeitschr. phys. Chem. **87.** 602. 1914) Einwendungen gegen die Anwendbarkeit dieser Methode, die aber unseres Erachtens noch nicht genügend gestützt sind. Für unsere Zwecke genügt die Methode jedenfalls.

47) Ohne Verwendung eines Schmiermittels ließ sich der Schliff bei *S* kaum auseinandernehmen. Benutzt wurde ein Gemisch von weißer Vaseline mit Paraffin von passender Konsistenz.

48) Darstellung von Bromwasserstoffgas. In einer Porzellanschale erhitzt man kristallisierte Phosphorsäure bis zum Aufhören der Wasserdampfentwicklung, läßt im Exsikkator etwas abkühlen und gießt sie in den Entwicklungskolben, in den man grob zerkleinertes KBr bringt. Beim gelinden Erwärmen entwickelt sich reichlich HBr, den man zur Entfernung von mitgerissenen Phosphorsäuretröpfchen durch eine leere Waschflasche leitet. Der Kolben darf nur zu $^1/_3$ gefüllt sein, weil das Gemisch etwas schäumt. Das Gas ist, wie schon aus seiner Darstellung hervorgeht, trocken; es ist vollständig farblos, und seine wässerige Lösung gibt nach dem Kochen mit HNO_3 mit Ammoniummolybdat keine Phosphorsäurereaktion. Dies Verfahren ist der sonst vielfach üblichen Darstellung aus Brom, Phosphor und Wasser bei weitem vorzuziehen. Wie ich später fand, ist es schon früher angewandt worden (Grüning, Jahresb. d. Chem. **1883.** 283, ohne nähere Angaben über die Ausführung).

49) Journ. Chem. Soc. **98.** II. 1399. 1906.

50) l. c., siehe S. 10f.

51) Bull. Ac. Cr. **1910.** 529.

52) Ebenda **1910.** 577.

53) Konz. Lösung.

54) Bei diesem Versuch war die Triphenylmethanlösung nicht vorgeschaltet.

55) Verdünnte Filterlösung.

56) Mit Doppelkondensor.

57) Zeitschr. phys. Chem. **79.** 641. 1912. — Siehe die gegenteilige Meinung bei Bruner und Czarnecki, a. a. O.

58) Bull. Ac. Cr. **1910.** 591.

59) Phys. Zeitschr. **5.** 529. 1904.

60) Wien. Monatsh. **33.** 1255. 1912.

61) Bull. Ac. Cr. **1910.** 192.

62) Rec. **26.** 1. 1907.

Lebenslauf.

Ich, Friedrich Georg Kurt Andrich, evangelisch-lutherischer Konfession, wurde am 9. April 1889 in Leipzig als Sohn des Fabrikanten Emil Andrich geboren. Nach vierjährigem Besuche der Vorschulen trat ich Ostern 1899 in die III. Realschule, Ostern 1901 in das Realgymnasium, jetzt Petrischule, meiner Vaterstadt ein, wo ich Ostern 1908 die Reifeprüfung ablegte. Dann bezog ich die Universität Leipzig, wo ich bis Februar 1914 als Student der Naturwissenschaften immatrikuliert war. Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen der Herren Dozenten: Le Blanc, Hantzsch, Wiener, Des Coudres, Rinne, Neumann, Rohn, Hölder, Böttger, Schaum, Drucker, Freundlich, Schall, Rassow, Stobbe, Reinisch, Fredenhagen, Fischer, Liebmann, Wagner, Reddelien, Brahn.